

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-286467

(43)Date of publication of application : 27.10.1998

(51)Int.Cl.

B01J 31/02
 B01J 21/06
 B01J 23/16
 B01J 23/38
 B01J 23/70
 B01J 27/053
 B01J 27/06
 B01J 27/25
 B01J 31/22
 C07B 33/00
 C07B 41/00
 C07C 27/00
 C07C 35/08
 C07C 35/37
 C07C 35/38
 C07C 47/453
 C07C 47/542
 C07C 49/385
 C07C 51/265
 C07C 51/31
 C07C 55/14
 C07C 63/04
 // C07B 61/00

(21)Application number : 09-353396

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD
ISHII YASUTAKA

(22)Date of filing : 22.12.1997

(72)Inventor : NAKANO TATSUYA
ISHII YASUTAKA

(30)Priority

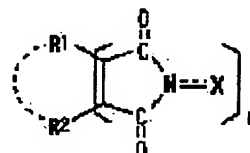
Priority number : 09 32437 Priority date : 17.02.1997 Priority country : JP

(54) OXIDATION CATALYST SYSTEM, OXIDATION METHOD AND PRODUCTION OF OXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an oxide corresponding to a substrate at a high conversion and selectivity by oxidizing the substrate with molecular state oxygen under a mild condition.

SOLUTION: An oxide (ketone, alcohol, carboxylic acid or the like) is obtained by oxidizing a substrate (cycloalkanes, polycyclic hydrocarbons, aromatic compounds having methyl group) with oxygen in the presence of the oxide catalyst system, which is composed of an imide compound (N-hydroxy phthal imide or the like) expressed by a formula and of a co-catalyst containing an element selected from groups III-XII in the periodic table (particularly groups IV-XI in the



periodic table) and in which the co-catalyst is composed of a compound containing plural elements (where, hetro poly acid and the combination of a group VII element with a group VIII element are excluded). In the formula, R1 and R2 each expresses a substituent group such as hydrogen atom and a halogen atom and can form a double bond or an aromatic or non-aromatic 5 to 12 ring by coupling each other. X expresses O or OH and n=1-3.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-286467

(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | F I |
|---------------------------|-------|-----------------------|
| B 0 1 J 31/02 | 1 0 2 | B 0 1 J 31/02 1 0 2 Z |
| 21/06 | | 21/06 Z |
| 23/16 | | 23/16 Z |
| 23/38 | | 23/38 Z |
| 23/70 | | 23/70 Z |

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-353396
 (22) 出願日 平成9年(1997)12月22日
 (31) 優先権主張番号 特願平9-32437
 (32) 優先日 平9(1997)2月17日
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002901
 ダイセル化学工業株式会社
 大阪府堺市鉄砲町1番地
 (71) 出願人 594144348
 石井 康敬
 大阪府高槻市別所本町19-21
 (72) 発明者 中野 達也
 兵庫県姫路市岡町40-6-207
 (72) 発明者 石井 康敬
 大阪府高槻市別所本町19-21
 (74) 代理人 弁理士 飯田 充生

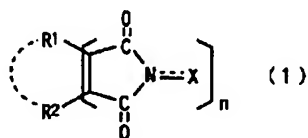
(54) 【発明の名称】 酸化触媒系、酸化方法および酸化物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 温和な条件下、分子状酸素により基質を酸化し、高い転化率および選択率で基質に対応する酸化物を得る。

【解決手段】 式(1)で表されるイミド化合物(N-ヒドロキシフタルイミドなど)と、周期表3族~12族(特に周期表4族~11族)から選択された元素を含む助触媒とで構成され、かつ助触媒が複数の元素を含む化合物(ただし、ヘテロポリ酸、周期表7族元素と8族元素との組み合わせを除く)で構成されている酸化触媒系の存在下、基質(シクロアルカン類、多環式炭化水素類、メチル基を有する芳香族性化合物など)を酸素酸化し、酸化物(ケトン類、アルコール類、カルボン酸など)を得る。

【化1】

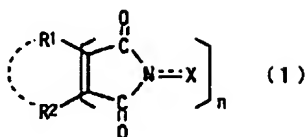


(式中、R¹ 及びR² は、水素原子、ハロゲン原子などの置換基を示し、R¹ 及びR² は互いに結合して二重結合、芳香族性又は非芳香族性の5~12員環を形成してもよい。XはO又はOHを示し、n=1~3)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)

【化1】



(式中、R¹ 及びR² は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、R¹ 及びR² は互いに結合して二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシ基を示し、nは1～3の整数を示す)で表されるイミド化合物と、助触媒とで構成された酸化触媒系であって、前記助触媒が、複数の遷移金属化合物(ただし、助触媒が周期表5族元素又は周期表6族元素でポリ酸を構成する場合、ポリ酸はイソポリ酸であり、周期表7族元素化合物および周期表8族元素化合物の組合わせで構成された触媒系を除く)で構成されている酸化触媒系。

【請求項2】 助触媒が、周期表4族元素、5族元素、6族元素、7族元素、8族元素、9族元素、10族元素および11族元素のうち異なる族から選択された複数の元素を含む単一化合物又は異なる族から選択された元素を含む複数の化合物で構成されている請求項1記載の酸化触媒系。

【請求項3】 助触媒が、同じ族から選択された複数の異なる原子価を有する元素を含む単一化合物又は同じ族から選択された異なる原子価を有する元素を含む複数の化合物で構成されている請求項1記載の酸化触媒系。

【請求項4】 化合物を構成する元素の原子価が2～4価である請求項3記載の酸化触媒系。

【請求項5】 助触媒が、酸化物、有機酸塩、無機酸塩、ハロゲン化物、錯体およびイソポリ酸から選択された複数の化合物で構成されている請求項1記載の酸化触媒系。

【請求項6】 助触媒が下記の元素又は化合物の組合わせで構成されている請求項1記載の酸化触媒系。

(b) 周期表4族元素又はその化合物と、周期表5族元素、6族元素、7族元素、8族元素、9族元素、10族元素および11族元素から選択された少なくとも1つの元素又はその化合物との組み合わせ

(c) 周期表5族元素又はその化合物と、周期表6族元素、7族元素、8族元素、9族元素、10族元素および11族元素から選択された少なくとも1つの元素又はその化合物との組み合わせ

(d) 周期表6族元素又はその化合物と、周期表7族元素、8族元素、9族元素、10族元素および11族元素

から選択された少なくとも1つの元素又はその化合物との組み合わせ

(e) 周期表7族元素又はその化合物と、周期表9族元素、10族元素および11族元素から選択された少なくとも1つの元素又はその化合物との組み合わせ

(f) 周期表8族元素又はその化合物と、周期表9族元素、10族元素および11族元素から選択された少なくとも1つの元素又はその化合物との組み合わせ

(g) 周期表9族元素又はその化合物と、周期表10族元素および11族元素から選択された少なくとも1つの元素又はその化合物との組み合わせ

(h) 周期表10族元素又はその化合物と周期表11族元素又はその化合物との組み合わせ

(i) 異なる原子価を有する周期表9族元素又はその化合物の間の組合せ

【請求項7】 助触媒が、Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, NiおよびCuからなる群から選択された複数の元素を含む請求項1記載の酸化触媒系。

【請求項8】 イミド化合物に対する助触媒の割合が、有効量以上であって10モル%以下である請求項1記載の酸化触媒系。

【請求項9】 請求項1記載の酸化触媒系の存在下、基質と酸素とを接触させて酸化する方法。

【請求項10】 請求項1記載の酸化触媒系の存在下、基質と酸素とを接触させ、基質に対応するケトン類、アルコール類、アルデヒド類又はカルボン酸類を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基質を酸素酸化するのに有用な複合酸化触媒系、この触媒系を用いた酸化方法、および酸化物(ケトン類、アルコール類、アルデヒド類、カルボン酸類)の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化反応は、有機化学工業における基本的な反応の1つであり、種々の酸化方法、特に硝酸を用いて基質を酸化する方法が知られている。例えば、ナイロン66の原料であるアジピン酸は、シクロヘキサノール単独又はシクロヘキサノールとシクロヘキサノンとの混合物(K/Aオイル)を硝酸で酸化する方法により製造されている。また、メチル基が置換した芳香族化合物(例えば、トルエン)を硝酸や重クロム酸で酸化する方法により、カルボキシ基を有する芳香族化合物(例えば、安息香酸)が製造されている。しかし、これらの方法では、いずれも硝酸酸化により生成するN₂OおよびNO_xを処理するために、高価な排ガス処理施設が必要となる。また、重クロム酸を用いる場合にも、クロム成分の処理が必要となる。

【0003】橋頭位に官能基を有する多環式炭化水素類

は幅広い用途を有する化合物であり、このような化合物の殆どは、対応するアルコール体から誘導されている。特に高機能性材料を得るためには、2以上の複数の橋頭位にヒドロキシル基が置換したポリオール体を用いるのが有利である。しかし、化学的に安定な多環式炭化水素類の橋頭位にヒドロキシル基を有効かつ効率よく導入することはかなり困難である。例えば、橋架け環式炭化水素類（例えば、アダマンタン又はその誘導体）を過剰量の臭素（例えば、10倍モル以上）を用いて臭素化し、生成した臭素化合物を、化学量論量を超える過剰の硝酸銀や硫酸銀で加水分解することにより、ヒドロキシル基を導入している（Chem. Ber., 92 1629(1959), 93 226, 1161(1960); J. Org. Chem., 26 2207(1961)）。しかし、この方法では、多量の臭素を必要とし、100℃程度で長時間反応させているだけでなく、高価な銀試薬も多量に消費する。特に2以上の橋頭位を逐次臭素化することが困難である。さらに、アダマンタントリオールは、アダマンタンから直接生成させることができず、高度に逐次臭素化した化合物を分離して加水分解する必要がある。そのため、アダマンタントリオールの収率は10～30%程度と極めて低い（Tetrahedron Letters, 19 1841(1967); Just. Liebigs Ann. Chem., 717 60(1968)）。

【0004】アダマンタンジオールを得る方法として、特公昭42-16621号公報には、アダマンタンに対して5倍モル以上のクロム酸を用い、濃酢酸溶液中で反応させアダマンタンジオールを得ることが開示されている。しかし、この方法でも、クロム成分の処理が必要となるだけでなく、アダマンタンジオールを生成させることはできるものの、反応条件を厳しくしてもトリオール以上のポリオール体への酸化が進行しない。

【0005】資源及び環境上の観点から好ましい酸化方法は、分子状酸素又は空気を酸化剤として直接利用する触媒的な酸化法である。日本化学会第67春季年会 1994年「講演予稿集II」第762頁には、バナドモリブドリン酸塩とN-ヒドロキシフタルイミドとを用いて、ベンジルアルコール、ベンズヒドロールなどのアルコール類を空気酸化すると、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどのケトンが高い収率で生成することが報告されている。特開平8-38909号公報には、イミド化合物（N-ヒドロキシフタルイミドなど）と遷移金属化合物とで構成された酸化触媒を用いて、シクロヘキサノール、アダマンタンなどの基質を酸素酸化することが開示されている。このような触媒系は、基質の酸素酸化反応において高い活性を示す。しかし、触媒の種類によっては、転化率や選択率が低下する場合がある。また、触媒活性が低下し、助触媒の使用量が多くなると、N-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド化合物が短時間内に失活し、酸化反応を長期間に亘り継続して行うことが困難である。

【0006】

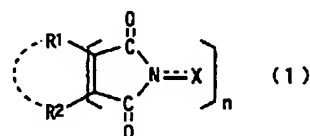
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、酸化反応において触媒活性を向上させ、基質を有効に酸化する上で有用な酸化触媒系、この触媒系を用いた酸化方法および酸化物の製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、イミド化合物の失活を抑制しつつ高い活性を持続できる酸化触媒系、この触媒系を用いた酸化方法および酸化物の製造方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、高い転化率および選択率で酸化物（ケトン類、アルコール類、アルデヒド類、カルボン酸類）を得るのに有用な酸化触媒系、この触媒系を用いた酸化方法および酸化物の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討の結果、複数の遷移金属化合物を組み合わせることで複合触媒系を構成すると、触媒活性や選択率が向上するとともに、触媒種によっては安定化効果が発現すること、イミド化合物に対して助触媒を特定の割合で使用すると、イミド化合物の失活を抑制でき、高い活性を持続できることを見だし、本発明を完成した。すなわち、本発明の酸化触媒系は、下記式（1）

【0008】

【化2】



（式中、R¹ 及びR² は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、R¹ 及びR² は互いに結合して二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、nは1～3の整数を示す）で表されるイミド化合物と、助触媒とで構成された酸化触媒系であって、前記助触媒が、複数の遷移金属化合物で構成されている。ただし、周期表5族元素又は周期表6族元素でポリ酸を構成する場合、ポリ酸はイソポリ酸である。また、周期表7族元素化合物および周期表8族元素化合物の組み合わせで構成された触媒系は除かれる。この酸化触媒系において、前記助触媒を構成する化合物は、周期表3族元素、4族元素、5族元素、6族元素、7族元素、8族元素、9族元素、10族元素、11族元素、および12族元素のうち、（A）異なる族から選択された複数の元素を含む単一化合物、もしくは異なる族から選択された元素を含む複数の化合物、又は（B）同じ族から選択された複数の異なる原子価を有する遷移金属元素を含む単一化合物、もしくは同じ族から選択され

た異なる原子価を有する遷移金属元素を含む複数の化合物である。

【0009】助触媒には、例えば、酸化物、有機酸塩、無機酸塩、ハロゲン化物、錯体、イソポリ酸などが含まれる。触媒の安定性を向上させるためには、前記助触媒成分を選択したり、イミド化合物に対する助触媒の割合を少量とするのが有利である。本発明の方法には、前記酸化触媒系の存在下、基質と酸素とを接触させて酸化する方法、前記酸化触媒系の存在下、基質と酸素とを接触させ、基質に対応するケトン類、アルコール類、アルデヒド類又はカルボン酸類を製造する方法も含まれる。

【0010】なお、本明細書において、「カルボン酸」とは、遊離のカルボキシル基を有する化合物に限らず、反応条件により生成する塩、エステルや酸無水物などのように、実質的にカルボン酸と等価なカルボン酸誘導体も含む意味に用いる。また、「非芳香族性環式化合物」には、シクロアルカンやシクロアルケンなどの環式炭化水素類、複素環化合物などの他、芳香族環との縮合環を有する化合物などであってもよく、環を構成するメチレン基を有する化合物は全て含まれる。なお、上記非芳香族性環式化合物は芳香族性の置換基を有していてもよい。

【0011】また、アダマンタンとその誘導体を単に「アダマンタン成分」と言う場合がある。なお、多環式炭化水素類の橋頭位のメチリジン基は基「 $-HC<$ 」、隣接する環の接合位のメチリジン基は基「 $>CH-CH<$ 」で表すことができる。また、「二価の遷移金属化合物」には、反応系中で生成する遷移金属化合物も含まれる。

【0012】

【発明の実施の形態】

【イミド化合物】前記式(1)で表される化合物において、置換基 R^1 及び R^2 のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素原子が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル基などの炭素数1~10程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。好ましいアルキル基としては、例えば、炭素数1~6程度、特に炭素数1~4程度の低級アルキル基が挙げられる。

【0013】アリール基には、フェニル基、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などが含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などの炭素数1~10程度、好ましくは炭素数1~6程度、特に炭素数1~4程度の低級アルコキシ基が含まれる。

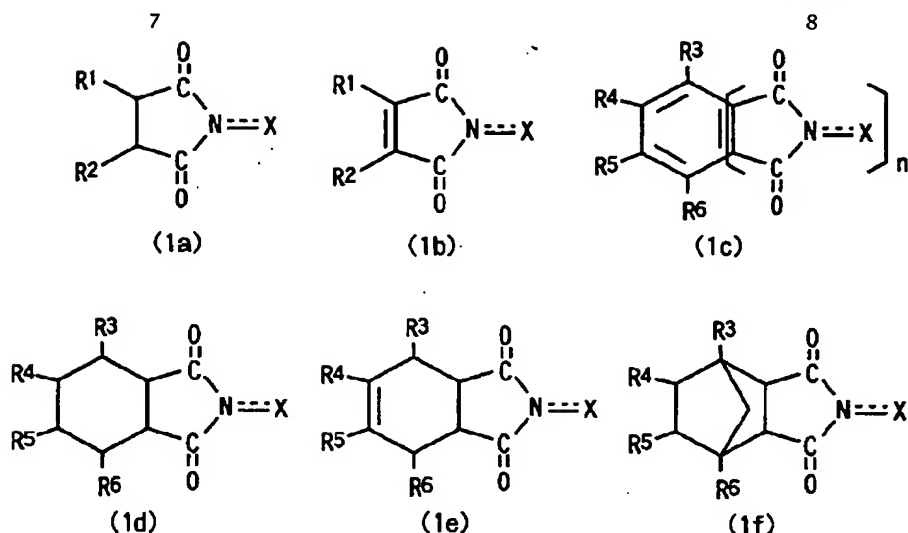
10 【0014】アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などのアルコキシ部分の炭素数が1~10程度のアルコキシカルボニル基が含まれる。好ましいアルコキシカルボニル基にはアルコキシ部分の炭素数が1~6程度、特に1~4程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。

20 【0015】アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ヒパロイル基などの炭素数1~6程度のアシル基が例示できる。

【0016】前記置換基 R^1 及び R^2 は、同一又は異なっているてもよい。また、前記式(1)において、 R^1 および R^2 は互いに結合して、二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は5~12員環、特に6~10員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。このような環には、例えば、非芳香族性脂環族環(シクロヘキサン環などの置換基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環など)、非芳香族性橋かけ環(5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など)、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族環が含まれる。前記環は、芳香族環で構成される場合が多い。好ましいイミド化合物には、下記式で表される化合物が含まれる。

40 【0017】

【化3】



(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。窒素原子「N」と「X」との結合は単結合又は二重結合を示す。 R^1 、 R^2 、 X および n は前記に同じ)

置換基 $R^1 \sim R^6$ において、アルキル基には、前記例示のアルキル基と同様のアルキル基、特に炭素数1～6程度のアルキル基が含まれ、アルコキシ基には、前記と同様のアルコキシ基、特に炭素数1～4程度の低級アルコキシ基、アルコキシカルボニル基には、前記と同様のアルコキシカルボニル基、特にアルコキシ部分の炭素数が1～4程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。また、アシル基としては、前記と同様のアシル基、特に炭素数1～6程度のアシル基が例示され、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素原子が例示できる。置換基 $R^1 \sim R^6$ は、通常、水素原子、炭素数1～4程度の低級アルキル基、カルボキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子である場合が多い。

【0018】前記式(1)において、 X は酸素原子又はヒドロキシ基を示し、窒素原子「N」と「X」との結合は単結合又は二重結合である。また、 n は、通常、1～3程度、好ましくは1又は2である。式(1)で表される化合物は酸化反応において一種又は二種以上使用できる。

【0019】前記式(1)で表されるイミド化合物に対応する酸無水物には、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸などの飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸(1, 2-シクロヘキサジカルボン酸無水物)、1, 2, 3, 4-シクロヘキサテトラカルボン酸1, 2-無水物などの飽和又は不飽和脂肪族性環状多価カルボン酸無水物(脂環族多価カルボン酸無水物)、

無水ヘット酸、無水ハイミック酸などの橋かけ環状多価カルボン酸無水物(脂環族多価カルボン酸無水物)、無水フタル酸、テトラプロモ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ニトロフタル酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキサトリカルボン酸無水物、無水ビロメリット酸、無水メリット酸、1, 8; 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物が含まれる。好ましいイミド化合物としては、例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N, N'-ジヒドロキシシクロヘキサテトラカルボン酸イミド、N-ヒドロキシフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラプロモフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシビロメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシナフタレンテトラカルボン酸イミドなどが挙げられる。特に好ましい化合物は、脂環族多価カルボン酸無水物、なかでも芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるN-ヒドロキシイミド化合物、例えば、N-ヒドロキシフタル酸イミドなどが含まれる。

【0020】前記イミド化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミン NH_2 、 OH とを反応させて酸無水物基を開環した後、閉環してイミド化することにより調製できる。

【0021】このようなイミド化合物は、複数の遷移金属化合物で構成された助触媒と組み合わせて酸化触媒系を構成すると、高い活性が発現し、温和な条件であっても、基質を高い効率で酸素酸化又は空気酸化することができ、転化率及び/又は選択率を向上できる。特に、触媒活性の制御(例えば、活性の向上、選択率の向上、安定性など)に有用である。そのため、本発明では、前記

イミド化合物と助触媒とで構成された触媒系の存在下、基質を効率よく高い選択率で酸化し、基質に対応するケトン類、アルコール類、アルデヒド類やカルボン酸類を生成させることができる。

【0022】[助触媒] 本発明の特色は、複数の遷移金属化合物で助触媒を構成する点にある。前記遷移金属元素としては、例えば、周期表3族元素（例えば、スカンジウムSc、イットリウムYの外、ランタンLa、セリウムCe、サマリウムSmなどのランタノイド元素、アクチニウムAcなどのアクチノイド元素）、4族元素（チタンTi、ジルコニウムZr、ハフニウムHfなど）、5族元素（バナジウムV、ニオブNb、タンタルTaなど）、6族元素（クロムCr、モリブデンMo、タングステンWなど）、7族元素（マンガンMn、テクネチウムTc、レニウムReなど）、8族元素（鉄Fe、ルテニウムRu、オスミウムOsなど）、9族元素（コバルトCo、ロジウムRh、イリジウムIrなど）、10族元素（ニッケルNi、パラジウムPd、白金Ptなど）、11族元素（銅Cu、銀Ag、金Auなど）、12族元素（亜鉛Zn、カドミウムCdなど）などが挙げられる。好ましい助触媒を構成する遷移金属元素には、例えば、周期表4族元素（Ti、Zrなど）、5族元素（Vなど）、6族元素（Cr、Mo、Wなど）、7族元素（Mn、Tc、Reなど）、8族元素（Fe、Ruなど）、9族元素（Co、Rhなど）、10族元素（Niなど）、および11族元素（Cuなど）が含まれる。助触媒を構成する化合物としては、通常、Ti、Zr、V、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、NiおよびCuからなる群から選択された元素を含む化合物が使用される。

【0023】助触媒は、酸化能を有する限り特に制限されず、金属単体、水酸化物などであってもよいが、通常、前記元素を含む金属酸化物（複酸化物または酸素酸塩）、有機酸塩、無機酸塩、ハロゲン化物、前記金属元素を含む配位化合物（錯体）やポリ酸（特にイソポリ酸）又はその塩などである場合が多い。

【0024】なお、助触媒が周期表5族及び／又は6族元素を含むポリ酸であるとき、助触媒はイソポリ酸であり、周期表5族元素および周期表6族元素で構成されたヘテロポリ酸（バナジウム-モリブデン系のヘテロポリ酸であるバナドモリブデン酸）は除かれる。また、周期表7族元素化合物および周期表8族元素化合物の組み合わせで構成された触媒系も除かれる。

【0025】水酸化物には、例えば、 $Mn(OH)_2$ 、 $MnO(OH)$ 、 $Fe(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_3$ などが含まれる。金属酸化物には、例えば、 Sm_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 V_2O_5 、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 Mn_2O_4 、 Mn_2O_7 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 RuO_2 、 RuO_4 、 CoO 、 CoO_2 、 Co_2O_3

、 RhO_2 、 Rh_2O_3 、 Cu_2O 、などが含まれ、複酸化物または酸素酸塩としては、例えば、 $MnAl_2O_4$ 、 $MnTiO_3$ 、 $LaMnO_3$ 、 $K_2Mn_2O_7$ 、 $CaO \cdot xMnO_2$ （ $x=0.5, 1, 2, 3, 5$ ）、マンガン酸塩（例えば、 Na_2MnO_4 、 $Ba_2[MnO_4]_2$ などのマンガン(V)酸塩、 K_2MnO_4 、 Na_2MnO_4 、 $BaMnO_4$ などのマンガン(VI)酸塩、 $KMnO_4$ 、 $NaMnO_4$ 、 $LiMnO_4$ 、 NH_4MnO_4 、 $CsMnO_4$ 、 $AgMnO_4$ 、 $Ca(MnO_4)_2$ 、 $Zn(MnO_4)_2$ 、 $Ba(MnO_4)_2$ 、 $Mg(MnO_4)_2$ 、 $Cd(MnO_4)_2$ などの過マンガン酸塩）が含まれる。有機酸塩としては、例えば、酢酸コバルト、酢酸マンガン、プロピオン酸コバルト、プロピオン酸マンガン、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸マンガン、ステアリン酸コバルト、ステアリン酸マンガンなどの C_{12-18} 脂肪酸塩、チオシアン酸マンガンや対応するCe塩、Ti塩、Zr塩、V塩、Cr塩、Mo塩、Fe塩、Ru塩、Ni塩、Pd塩、Cu塩、Zn塩などが例示され、無機酸塩としては、例えば、硝酸コバルト、硝酸鉄、硝酸マンガン、硝酸ニッケル、硝酸銅などの硝酸塩やこれらに対応する硫酸塩、リン酸塩および炭酸塩（例えば、硫酸コバルト、硫酸鉄、硫酸マンガン、リン酸コバルト、リン酸鉄、リン酸マンガン、炭酸鉄、炭酸マンガン、過塩素酸鉄など）が挙げられる。また、ハロゲン化物としては、例えば、 $SmCl_3$ 、 SmI_2 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $ZrOCl_2$ 、 VCl_3 、 $VOCl_2$ 、 $MnCl_2$ 、 $MnCl_3$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $CoCl_2$ 、 $RhCl_3$ 、 $RhCl_4$ 、 $NiCl_2$ 、 $PdCl_2$ 、 $PtCl_2$ 、 $CuCl$ 、 $CuCl_2$ などの塩化物や、これらに対応するフッ化物、臭化物やヨウ化物（例えば、 MnF_2 、 $MnBr_2$ 、 MnF_3 、 FeF_2 、 FeF_3 、 $FeBr_2$ 、 $FeBr_3$ 、 FeI_2 、 $CuBr$ 、 $CuBr_2$ など）などのハロゲン化物、 M^1MnCl_3 、 M^2MnCl_4 、 M^1MnCl_5 、 M^2MnCl_6 （ M^1 は一価金属を示す）などの複ハロゲン化物などが挙げられる。

【0026】錯体を形成する配位子としては、OH（ヒドロキシ）、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、アセチル、プロピオニルなどのアシル基、メトキシカルボニル（アセタト）、エトキシカルボニルなどのアルコキシカルボニル基、アセチルアセトナト、シクロペンタジエニル基、塩素、臭素などハロゲン原子、CO、CN、酸素原子、 H_2O （アコ）、ホスフィン（例えば、トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィン）などのリン化合物、NH₃（アンミン）、NO、NO₂（ニトロ）、NO₃（ニトラト）、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントロリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。錯体又は錯塩において、同種又は異種の配位子は一種又は二種以上配位していてもよい。配位子

は、例えば、OH、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アセチルアセトナト、ハロゲン原子、CO、CN、H₂O（アコ）、トリフェニルホスフィンなどのリン化合物や、NH₃、NO₂、NO₃を含めて窒素含有化合物である場合が多い。

【0027】前記遷移金属元素と配位子は適当に組合せて錯体を構成することができ、例えば、アセチルアセトナト錯体（Ce、Sm、Ti、Zr、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Ni、Cu、Znなどのアセチルアセトナト錯体や、チタニルアセチルアセトナト錯体TiO（AA）、ジルコニルアセチルアセトナト錯体ZrO（AA）、バナジルアセチルアセトナト錯体VO（AA）、など）、シアノ錯体（ヘキサシアノマンガ（I）酸塩、ヘキサシアノ鉄（II）酸塩など）、カルボニル錯体やシクロペンタジエニル錯体（トリカルボニルシクロペンタジエニルマンガ（I）、ビスシクロペンタジエニルマンガ（II）、ビスシクロペンタジエニル鉄（II）、Fe（CO）、Fe₂（CO）、Fe₃（CO）₂など）、ニトロシル化合物（Fe（NO）、Fe（CO）（NO）など）、チオシアナト錯体（コバルトチオシアナト、マンガチオシアナト、鉄チオシアナトなど）、アセチル錯体（酢酸コバルト、酢酸マンガ、酢酸鉄、酢酸銅、酢酸ジルコニルZrO（OAc）、酢酸チタニルTiO（OAc）、酢酸バナジルVO（OAc）、など）などであってもよい。

【0028】ポリ酸は、周期表5族元素および周期表6族元素を含むヘテロポリ酸以外のポリ酸（イソポリ酸およびヘテロポリ酸）であり、例えば、V（バナジン酸）、Mo（モリブデン酸）およびW（タングステン酸）の少なくとも一種である場合が多く、中心原子は特に制限されず、例えば、Cu、Be、B、Al、Si、Ge、Sn、Ti、Th、N、P、As、Sb、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、S、Se、Te、Mn、I、Fe、Co、Ni、Rh、Os、Ir、Pt、Cuなどであってもよい。ポリ酸の具体例としては、例えば、イソポリ酸（バナジン酸、モリブデン酸、タングステン酸）、ヘテロポリ酸（コバルトモリブデン酸塩、コバルトタングステン酸塩、モリブデンタングステン酸塩、マンガモリブデン酸塩、マンガタングステン酸塩、マンガモリブデンタングステン酸塩、マンガバナジウムモリブデン酸塩、マンガバナドモリブドリン酸塩など）が挙げられる。前記のように、本発明の酸化触媒系を構成する助触媒において、好ましいポリ酸はイソポリ酸である。

【0029】助触媒は（A）異なる族から選択された複数の元素を含む単一化合物、もしくは異なる族から選択された元素を含む複数の化合物、又は（B）同じ族から選択された複数の異なる原子価を有する遷移金属元素を含む単一化合物、もしくは同じ族から選択された異なる

原子価を有する遷移金属元素を含む複数の化合物で構成されている。また、（A）の助触媒と（B）の助触媒とを組合せて用いてもよい。助触媒（A）、（B）はともに複数の化合物で構成する場合が多く、周期表3族元素～周期表12族元素又はその化合物を適当に組み合わせて構成できる。

【0030】（A）異なる族から選択された複数の元素を含む助触媒

助触媒が異なる族から選択された複数の元素を含む場合、好ましい複数の元素又は化合物の組み合わせは、例えば、次の通りである。

【0031】（a）周期表3族元素（Ce、Smなど）又はその化合物と、周期表4族元素（Ti、Zrなど）、5族元素（Vなど）、6族元素（Cr、Moなど）、7族元素（Mnなど）、8族元素（Fe、Ruなど）、9族元素（Coなど）、10族元素（Niなど）、11族元素（Cuなど）、および12族元素（Znなど）から選択された少なくとも1つの元素又はその化合物との組み合わせ

（b）周期4族元素又はその化合物と、周期表5族元素、6族元素、7族元素、8族元素、9族元素、10族元素、11族元素、および12族元素から選択された少なくとも1つの元素又はその化合物との組み合わせ

（c）周期表5族元素又はその化合物と、周期表6族元素、7族元素、8族元素、9族元素、10族元素、11族元素、および12族元素から選択された少なくとも1つの元素又はその化合物との組み合わせ

（d）周期表6族元素又はその化合物と、周期表7族元素、8族元素、9族元素、10族元素、11族元素、および12族元素から選択された少なくとも1つの元素又はその化合物との組み合わせ

（e）周期表7族元素又はその化合物と、周期表9族元素、10族元素、11族元素、および12族元素から選択された少なくとも1つの元素又はその化合物との組み合わせ

（f）周期表8族元素又はその化合物と、周期表9族元素、10族元素、11族元素、および12族元素から選択された少なくとも1つの元素又はその化合物との組み合わせ

（g）周期表9族元素又はその化合物と、周期表10族元素、11族元素、および12族元素から選択された少なくとも1つの元素又はその化合物との組み合わせ

（h）周期表10族元素又はその化合物と、周期表11族元素、および12族元素から選択された少なくとも1つの元素又はその化合物との組み合わせ

（i）周期表11族元素又はその化合物と、周期表12族元素又はその化合物との組み合わせ

好ましい元素又は化合物の組み合わせには、前記（b）～

（h）、特に前記（c）～（q）の組み合わせが含まれる。

【0032】さらに好ましい元素又は化合物の組み合わせ

は、次の通りである。

(c1) 周期表5族元素(Vなど)又はその化合物と、周期表6族元素、7族元素、8族元素、9族元素、10族元素および11族元素から選択された少なくとも1つの元素又はその化合物との組み合わせ

(e1) 周期表7族元素(Mnなど)又はその化合物と、周期表9族元素、10族元素および11族元素から選択された少なくとも1つの元素又はその化合物との組み合わせ

(f1) 周期表8族元素(Feなど)又はその化合物と、周期表9族元素、10族元素および11族元素から選択された少なくとも1つの元素又はその化合物との組み合わせ

(g1) 周期表9族元素(Co)又はその化合物、周期表10族元素および11族元素から選択された少なくとも1つの元素又はその化合物との組み合わせ

前記助触媒は、さらに、周期表1族元素(カリウム、ナトリウム、リチウムなど)、周期表2族元素(マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなど)、周期表13族元素(ホウ素B、アルミニウムAlなど)を含んでいてもよい。例えば、助触媒は、周期表2族元素を含む化合物を含んでいてもよく、ホウ素化合物を含んでいてもよい。ホウ素化合物としては、例えば、水素化ホウ素(例えば、ボラン、ジボラン、テトラボラン、ペンタボラン、デカボランなど)、ホウ酸(オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸など)、ホウ酸塩(例えば、ホウ酸ニッケル、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸マンガンなど)、B₂O₃などのホウ素酸化物、ボラザン、ボラゼン、ボラジン、ホウ素アミド、ホウ素イミドなどの窒素化合物、BF₃、BCl₃、テトラフルオロホウ酸塩などのハロゲン化合物、ホウ酸エステル(例えば、ホウ酸メチル、ホウ酸フェニルなど)などが挙げられる。好ましいホウ素化合物には、水素化ホウ素、オルトホウ酸などのホウ酸又はその塩など、特にホウ酸が含まれる。

【0033】なお、助触媒を構成する元素の種類によっては、例えば、次のような特徴的な機能が発現する。

1. 助触媒を構成する遷移金属化合物において元素の原子価は特に制限されず、2～6価程度であってもよいが、二価の遷移金属化合物(例えば、二価のコバルトなどの周期表8族元素、二価のマンガンなどの周期表7族元素など)を助触媒成分として用いると、酸化活性を向上できる。例えば、三価の遷移金属化合物に代えて、二価の遷移金属化合物を助触媒成分とする触媒系では、酸化反応生成物を短時間にしかも高い選択率および収率で誘導できる。また、二価の遷移金属化合物を用いると、低温(例えば、10～60℃)、特に室温(15～30℃程度)であっても、基質(例えば、メチル基が置換した芳香族性化合物など)を定量的に酸化でき、対応する酸化物(例えば、カルボン酸など)を生成できる。

【0034】2. 周期表4族元素(Ti, Zrなど)、

6族(Cr, Moなど)、および7族元素(Mnなど)のうち少なくとも1つの元素を含む化合物を助触媒成分として用いると、反応条件が厳しくても、イミド化合物の失活を抑制でき、触媒系を安定化できる。

【0035】3. 周期表4族元素(Ti, Zrなど)、5族元素(Vなど)、6族元素(Cr, Moなど)、7族元素(Mnなど)、8族元素(Feなど)、および9族元素(Coなど)を含む化合物を助触媒成分として用いると、酸化活性が大きく向上し、基質を有効に酸化できる。例えば、周期表5族元素(Vなど)、周期表7族元素(Mnなど)や周期表9族元素(Coなど)を含む化合物を助触媒成分とする触媒系は、活性が高い。特に周期表5族元素(Vなど)を含む化合物を助触媒成分として使用すると、基質の複数の部位〔多環式炭化水素類(アダマンタンなど)の橋頭位や接合位など〕を効率よく酸化でき、複数のヒドロキシル基が導入された生成物(例えば、アダマンタンポリオールなど)を得ることができる。

【0036】4. 周期表11族元素(Cuなど)を含む助触媒を用いて酸化触媒系を構成すると、酸化反応において選択率を大きく向上できるとともに、イミド化合物の失活を抑制でき工業的に有利である。

【0037】5. 周期表9族元素と、周期表5族又は6族元素とを共に含む助触媒を用いると、非芳香族性環式化合物から、ジカルボン酸の生成を抑えてケトンやアルコールを高い選択率で得ることができる。この場合、3価の原子価を有する元素と、2価又は5価の原子価を有する元素とを組合せて用いると高い効果がある。

【0038】(B) 同じ族から選択された異なる原子価を有する複数の元素を含む助触媒

助触媒が、同じ族から選択された異なる原子価を有する複数の元素を含む場合、その複数の元素は、同じ族に属し原子価が異なっているかぎり同一の元素であってもよく、異なる元素であってもよい。好ましい元素は周期表9族元素(Co, Rhなど)である。助触媒を構成する元素の組合せは、1価元素～6価元素の間の適当な組合せであってもよいが、好ましい組合せは、2価元素～4価元素の間の組合せ(例えば、2価元素と3価元素との組合せ)である。本助触媒を用いると、酸化触媒能が向上するだけでなく、シクロアルカンなどの非芳香族性環式化合物を基質とした場合には、ジカルボン酸の生成を抑え、ケトンやアルコールを効率よく生成させることができる。

【0039】複数の元素又は化合物で構成された前記助触媒において、各元素又は化合物の割合は特に制限されず、広い範囲、例えば、助触媒全体(100モル%)の0.1～99.9モル%、好ましくは1～99モル%、特に5～95モル%程度の範囲から選択できる。例えば、助触媒が、主たる第1の助触媒と、他の助触媒とで構成されている場合、主たる第1の助触媒1モルに対す

る他の助触媒の割合は、それぞれ、例えば、0.01～5モル（例えば、0.01～2.5モル）、好ましくは0.02～1モル、さらに好ましくは0.03～0.8モル程度である場合が多い。

【0040】前記酸化触媒系は、均一系であってもよく、不均一系であってもよい。また、前記酸化触媒系は、担体に触媒成分が担持された固体触媒であってもよい。担体としては、活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカーアルミナ、ペントナイトなどの多孔質担体を用いる場合が多い。固体触媒における触媒成分の担持量は、担体100重量部に対して、式(1)で表されるイミド化合物0.1～50重量部、好ましくは0.5～30重量部、さらに好ましくは1～20重量部程度である。また、助触媒の担持量は、担体100重量部に対して、0.1～30重量部、好ましくは0.5～25重量部、さらに好ましくは1～20重量部程度である。

【0041】式(1)で表されるイミド化合物に対する助触媒全体の割合は、反応速度、選択率を損わない範囲で選択でき、例えば、イミド化合物1モルに対して、助触媒0.001～10モル、好ましくは0.005～5モル、さらに好ましくは0.01～3モル程度であり、0.01～5モル（特に0.001～1モル）程度である場合が多い。

【0042】なお、助触媒の量が増加するにつれて、イミド化合物の活性が低下し、高い酸化活性を長期間に亘り維持できない場合がある。そのため、酸化触媒系の高い活性を維持するためには、助触媒全体の割合は、イミド化合物に対して、有効量以上であって10モル%以下（例えば、0.1～10モル%、好ましくは0.5～8モル%、さらに好ましくは1～7モル%程度）であるのが有利である。酸化触媒系は、通常、前記イミド化合物と、このイミド化合物に対して助触媒全体1～8モル%程度で構成するのが有利である。

【0043】酸化反応（換言すれば、ケトン類、アルコール類、アルデヒド類やアルコール類の製造方法）において、前記式(1)で表されるイミド化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、基質1モルに対して0.001～1モル（0.01～100モル%）、好ましくは0.001～0.5モル（0.1～50モル%）、さらに好ましくは0.01～0.30モル程度であり、0.01～0.25モル程度である場合が多い。また、助触媒（共酸化剤）の使用量も、イミド化合物の使用量に応じて、反応性および選択率を低下させない範囲で適当に選択でき、例えば、基質1モルに対して0.0001モル（0.1モル%）～0.7モル（70モル%）、好ましくは0.0001～0.5モル、さらに好ましくは0.001～0.3モル程度であり、0.0005～0.1モル（例えば、0.005～0.1モル）程度である場合が多い。

【基質】前記イミド化合物と、異なる族から選択された

複数の元素を含む助触媒とで構成される前記酸化触媒系（以下、酸化触媒系（A）と言う）、又は前記イミド化合物と、同じ族から選択された複数の異なる原子価を有する元素を含む助触媒とで構成される前記酸化触媒系（以下、酸化触媒系（B）と言う）を用いると、種々の基質を高い転化率および選択率で有効に酸化でき、基質に対応するケトン類、アルコール類、アルデヒド類、カルボン酸類などを生成させることができる。また、非芳香族性環式化合物を基質とした場合には、酸化触媒系（B）を用いることにより、ジカルボン酸などの生成を抑えて、メチレン基にヒドロキシル基やオキソ基が導入された化合物を選択的に生成させることができる。

【0044】基質の種類は特に制限されず、広い範囲の飽和又は不飽和化合物、例えば、炭化水素類（脂肪族炭化水素類、脂環族炭化水素類、芳香族炭化水素類）、複素環式化合物、アルコール類、エーテル類、エステル類、ケトン類、アルデヒド類、アミン類などが使用できる。これらの基質は、種類に応じて、種々の置換基、例えば、ハロゲン原子（ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素原子）、アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ヘキシル基などの炭素数1～6程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、特に炭素数1～4程度の低級アルキル基）、オキソ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシ、ヘキシルオキシ基などの炭素数1～6程度、特に炭素数1～4程度の低級アルコキシ基）、ヒドロキシアルキル基（例えば、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル基などのヒドロキシC₁₋₄、アルキル基など）、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などのアルコキシ部分の炭素数が1～6程度、特に1～4程度の低級アルコキシカルボニル基）、アシル基（例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ヒパロイル基などの炭素数1～6程度のアシル基）、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基などが置換していてもよい。

【0045】好ましい基質には、例えば、次のような工業的に有用な化合物が含まれる。

【0046】(a) シクロアルカン類

シクロアルカン類としては、3～30員のシクロアルカン環を有する化合物、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、シクロウンデカン、シクロドデカン、シクロトリデカン、シクロテトラデカン、シクロペンタデカン、シクロ

ヘキサデカン、シクロオクタデカン、シクロノナデカン、シクロエイコサン、シクロドコサン、シクロテトラコサン、シクロトリアコンタンなどが例示できる。

【0047】置換基を有するシクロアルカン類としては、例えば、ヒドロキシル基を有するシクロアルカン（シクロヘキサノール、シクロオクタノール、シクロデカノール、シクロウンデカノール、シクロドデカノール、シクロテトラデカノール、シクロエイコサノールなど）、オキシ基を有するシクロアルカン（シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、ジメチルシクロヘキサノン、シクロヘキサジオン、シクロペンタノン、シクロオクタノン、シクロオクタジオン、シクロノナノン、シクロデカノン、シクロウンデカノン、シクロドデカノン、シクロテトラデカノン、シクロオクタデカノン、シクロエイコサノン）、アルキル基を有するシクロアルカン（メチルシクロヘキサン、1, 2-ジメチルシクロヘキサン、イソプロピルシクロヘキサン、メチルシクロオクタンなど）などが含まれる。

【0048】好ましいシクロアルカン類は、5〜30員環、特に6〜25員環、なかでも6〜20員環（例えば、6〜16員環）の化合物が含まれる。また、本発明の方法では、8員環以上（例えば、8〜30員環）、好ましくは8〜25員環、特に工業的に有用な8〜20員環（例えば、8〜16員環）の化合物であっても有効に酸化できる。

【0049】このようなシクロアルカン類を、前記酸化触媒系（A）の存在下、酸素酸化すると、常圧の空気又は酸素雰囲気下であっても、高い転化率および選択率で、主に、対応するジカルボン酸又はシクロアルカノンが生成し、前記酸化触媒系（B）の存在下、酸素酸化すると、ジカルボン酸の生成を抑えて、シクロアルカノンやシクロアルカノールが選択的に生成する。例えば、シクロヘキサンを酸化すると、酸化触媒系（A）を用いた場合には、高い転化率および選択率でアジピン酸を効率よく生成でき、酸化触媒系（B）を用いた場合には、シクロヘキサノンやシクロヘキサノールが高い転化率および選択率で生成する。また、酸化触媒系（A）であっても、助触媒が、2価又は3価の周期表9族元素と、3価〜5価の周期表5族又は6族元素とを共に含む場合には、シクロアルカノンやシクロアルカノールを高い選択率で得ることができる。

【0050】酸化触媒系（A）では、8員以上、特に9員以上の大環状シクロアルカン類（例えば、10〜30員のシクロアルカン類）であっても、高い効率で酸化でき、ケトン体（特にモノケトン体）やジカルボン酸を高い収率で得ることができる。そのため、ポリエステル、ポリアミドや可塑剤などの原料となる炭素数8以上の長鎖ジカルボン酸やその前駆体となるモノケトン化合物を製造する上で極めて有用である。

【0051】基質がシクロアルカン類であるとき、酸化

触媒系（A）を構成するのに特に有効な助触媒は、少なくとも周期表7族元素（Mnなど）および周期表9族元素（Co）を含む二元系助触媒であり、さらに周期表8族元素（Feなど）や周期表11族元素（Cuなど）を含む多元系助触媒であっても高い活性を示す。

【0052】（b）シクロアルケン類

シクロアルケン類には、3〜30員のシクロアルケン環を有する化合物、例えば、環状オレフィン（例えば、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、1-メチル-1-シクロヘキセン、イソホロン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロノネン、シクロデセン、シクロデカエン、シクロドデカエンなど）、シクロアルカジエン類（例えば、シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロヘキサジエンなどのシクロヘキサジエン類、1, 3-シクロヘプタジエンなどのシクロヘプタジエン類、1, 5-シクロオクタジエンなどのシクロオクタジエン類、シクロデカジエン、シクロドデカジエンなど）、シクロアルカトリエン類（例えば、シクロオクタトリエンなど）、シクロアルカテトラエン類（例えば、シクロオクタテトラエンなど）などが挙げられる。好ましいシクロアルケン類には、3〜30員環（例えば、3〜20員環）、好ましくは3〜16員環、特に3〜12員環（例えば、5〜10員環）を有する化合物が含まれる。

【0053】置換基を有するシクロアルケン類としては、例えば、C₁₋₄アルキル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシル基を有するシクロアルケン（例えば、シクロヘキセンカルボン酸、シクロヘキセンジカルボン酸、シクロヘキサジエンカルボン酸、シクロヘキサジエンジカルボン酸、シクログラニウム酸、シクログラニオール、シクロシトラール、シクログラニオレンなど）、オキシ基を有するシクロアルケノン（例えば、シクロヘキセノン、シクロオクテノンなど）などが含まれる。

【0054】前記酸化触媒系（A）又は（B）を利用してシクロアルケン類を酸素酸化すると、対応するシクロアルケン類の酸化物（例えば、ケトン類、アルコール類、アルデヒド類やカルボン酸類）、特にシクロアルケノン類やシクロアルケノール類を高い転化率および選択率で生成させることができる。

【0055】（c）環の構成単位としてメチリジン基を含む多環式炭化水素類

前記多環式炭化水素類には、少なくとも1つのメチリジン基（すなわち、メチン炭素-水素結合-CH<）を有する橋架け環式炭化水素類（例えば、架橋環式炭化水素、テルペン類など）および縮合多環式炭化水素類が含まれる。メチリジン基を有する環は、通常、非芳香族性環であり、不飽和二重結合を有する橋架け環又は縮合環であってもよい。オルソ（ortho）縮合又はオルソアンドペリ（orthoand peri）縮合している縮合多環式炭化水素

類は、メチリジン基を有する非芳香族性環を有する限り、芳香族性環が縮合していてもよい。多環式炭化水素類において、2以上のメチリジン基が橋頭位及び／又は接合位に存在する場合が多い。なお、橋架け環式炭化水素類においても、隣接する環が互いに共有する2つのメチリジン基で結合する縮合多環式炭化水素類を構成する場合がある。このような化合物においては、橋頭位および接合位のうち少なくともいずれか一方の部位のメチリジン基を酸化し、第3級炭素原子にヒドロキシル基を導入してもよい。ヒドロキシル基の導入部位は基質の種類に応じて選択できる。また、オキソ基は前記橋頭位および接合位に隣接する部位（第2級炭素原子）に導入される場合が多い。

【0056】橋架け環式炭化水素類のうち架橋環式炭化水素類としては、例えば、2環式炭化水素（例えば、ツジャン、カラシ、ピナン、ボルナン（カンファン）、ボルニレン、ノルボルネン、ノルボルナン、ビスクロ

【3. 2. 1】オクタン、ビスクロ【4. 3. 2】ウンデカンなど）、3環式炭化水素（例えば、トリシクロ【4. 3. 1. 1^{2,5}】ウンデカン、ホモブレダン（すなわちトリシクロ【5. 2. 1. 0^{1,6}】デカン）、アダマンタン、エキソトリシクロ【5. 2. 1. 0^{2,6}】デカン、エンドトリシクロ【5. 2. 1. 0^{2,6}】デカン、トリシクロ【4. 3. 1. 1^{2,5}】ウンデカン、エンドトリシクロ【5. 2. 2. 0^{2,6}】ウンデカンなど）、4環式炭化水素（例えば、テトラシクロ【4. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{7,10}】ドデカンなど）などの他、ジシクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエンなどのジエンの二量体、これらの二量体の水素添加物（例えば、ジシクロヘキサン、ジシクロヘキセン、ジシクロペンタン、ジシクロペンテンなど）およびこれらの誘導体が挙げられる。架橋環式炭化水素類としては、環を構成する炭素数が7～16程度（特に炭素数6～14程度）の2環式ないし4環式炭化水素、例えば、2以上の複数の橋頭位又は接合位に炭素-水素結合を有する化合物、特に、ピナン、ボルナン、ボルニレン、ノルボルネン、ノルボルナンなどの2環式炭化水素、トリシクロ【4. 3. 1. 1^{2,5}】ウンデカン、ホモブレダン、アダマンタンなどの3環式炭化水素を用いる場合が多い。橋頭位の第3級炭素原子にヒドロキシル基が導入可能な架橋環式炭化水素類には、例えば、ノルボルネン、トリシクロ【4. 3. 1. 1^{2,5}】ウンデカン、ホモブレダン、アダマンタンやこれらの誘導体などが含まれる。接合位の第3級炭素原子にヒドロキシル基が導入可能な架橋環式炭化水素類には、例えば、エキソトリシクロ【5. 2. 1. 0^{2,6}】デカン、エンドトリシクロ【5. 2. 1. 0^{2,6}】デカン、トリシクロ【4. 3. 1. 1^{2,5}】ウンデカン、エンドトリシクロ【5. 2. 2. 0^{2,6}】ウンデカン、テトラシクロ【4. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{7,10}】ドデカンなどが含まれる。

【0057】テルペン類には、例えば、単環式モノテルペン（リモネン、テルピネン、テルピネン、フェランドレン、メンテンなど）、二環式モノテルペン（カロン、ピネン、ピナン、カンファー（ショウノウ）、カンフェン、ボルネン、ツヨン、フェンコン）、単環式セスキテルペン（ビサボレン、ジネギベレン）、二環式セスキテルペン（カジネン、サンタレン、セリネン、サントニン、カリオフィレンなど）、三環式セスキテルペン（コバエン、サンタレン、ロンギフォレンなど）、ジテルペン（ビタミンAなど）、トリテルペン（アムブレイン、アミリン、ルベオールなど）、テトラテルペン（カロチン、ルテインなどのカロチノイド）、ポリテルペン、これらの誘導体が含まれる。

10

20

30

40

50

【0058】縮合多環式炭化水素類としては、例えば、5ないし8員環が縮合した縮合多環式芳香族炭化水素類の水素添加により生成する種々の化合物、例えば、デカリン、パーヒドロアセナフチレン、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロフェナレン、ヘキサヒドロインダンなどが挙げられる。縮合多環式炭化水素類では5又は6員環が縮合している場合が多い。また、縮合多環式炭化水素類では、接合位のメチリジン基が酸化される場合が多い。

【0059】置換基を有する多環式炭化水素類のうち、架橋環式炭化水素類の誘導体としては、例えば、ハロゲン原子を有する誘導体（例えば、2-クロロノルボルナン、1-クロロアダマンタン、1, 3-ジクロロアダマンタンなど）、アルキル基を有する誘導体（2, 2-ジメチルノルボルナン、2, 7, 7-トリメチル-2-ノルボルネン、1-メチルアダマンタン、1-エチルアダマンタン、1-n-プロピルアダマンタン、1-イソブ

ロピルアダマンタン、1-n-ブチルアダマンタン、1-s-ブチルアダマンタン、1-t-ブチルアダマンタン、1-ペンチルアダマンタン、1-ヘキシルアダマンタン、1-シクロヘキシルアダマンタン、1, 3-ジメチルアダマンタン、1-メチル-3-エチルアダマンタン、1, 3-ジシクロヘキシルアダマンタン、1, 3, 5-トリメチルアダマンタン、1-エチル-3, 5-ジメチルアダマンタン、ヘミアダマンタンなどの炭素数1～6程度のアルキル基を有する化合物）、ヒドロキシル基を有する誘導体（例えば、カンフェニロール、ボルネオール、イソボルネオール、1-アダマンタノール、1, 3-アダマンタンジオール、1, 3, 5-アダマンタントリオール、1-メチル-3-アダマンタノール、1-メチル-3, 5-アダマンタンジオール、1-エチル-3-アダマンタノール、1-エチル-3, 5-アダマンタンジオール、1, 3-ジメチル-5-アダマンタノール、1-メチル-3-エチル-5-アダマンタノール、1-プロピル-3-アダマンタノール、1-プロピル-3, 5-アダマンタンジオールなど）、アルコキシ基（1-メトキシアダマンタン、1, 3-ジメトキシア

ダマンタン、1-エトキシアダマンタン、1,3-ジエトキシアダマンタンなど)、オキソ基を有する誘導体(カンファーキノン、カンフェニロン、2-アダマンタノン、メチルアダマンタノン、ジメチルアダマンタノンなど)、アシル基を有する誘導体(ホルミルノルボルネン、ホルミルアダマンタンなど)、カルボキシル基を有する誘導体(カンファン酸、カンフェニル酸など)、アルキルオキシカルボニル基を有する誘導体(メトキシカルボニルカンファン、エトキシカルボニルカンフェニルなど)、アミノ基を有する誘導体(ボルニルアミンなど)、ビニル基を有する誘導体(ビニルノルボルネンなど)などが挙げられる。

【0060】環状テルペン誘導体としては、例えば、環状テルペンアルコール(メントール、カルボメントール、テルピネオール、テルピネオール、カルベオール)、環状テルペンアルデヒド(メントン、カルボメントン、フェランドラール、ペリラルデヒドなど)、環状テルペンケトン(ヨノン、イロン、メントン、カルボメントン、ツヨンなど)、環状テルペンオキシド(シネオール、ピノール、アスカリドールなど)、環状テルペンカルボン酸(カンフェン酸、ショウノウ酸、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、レボビマル酸、デキストロビマル酸など)などが例示できる。

【0061】縮合多環式炭化水素類の誘導体としては、例えば、アルキル基を有する誘導体(メチルデカリン、エチルデカリン、n-ブロビルデカリン、イソブロビルデカリン、n-ブチルデカリン、s-ブチルデカリン、t-ブチルデカリン、シクロヘキシルデカリン、ジメチルデカリン、メチルエチルデカリン、トリメチルデカリン、エチルジメチルデカリン、テトラメチルデカリン、これらに対応するヘキサヒドロインダン類など)、ヒドロキシル基を有する誘導体(例えば、デカロール)、オキソ基を有する誘導体(例えば、デカロン)、カルボキシル基を有する誘導体(例えば、デカリンカルボン酸など)、アミノ基を有する誘導体(デカリルアミン)などが例示できる。

【0062】前記酸化触媒系(A)又は(B)を利用すると、環の構成単位としてメチリジン基を含む多環式炭化水素類を効率よく酸素酸化でき、多環式炭化水素類の酸化物(ケトン類、アルコール類、アルデヒド類、カルボン酸類)、特にケトン類やアルコール類を高い選択率で生成させることができる。特に、本発明の方法では、多環式炭化水素類(例えば、複数の橋頭位又は接合位にメチリジン基を有する2環ないし4環の多環式炭化水素類)と酸素とを接触させ、橋頭位又は接合位にヒドロキシル基が導入されたヒドロキシル基含有多環式炭化水素類を高い選択率および収率で得ることができる。特に、①二価の遷移金属化合物を助触媒とする触媒系、②周期表4族元素(Ti, Zrなど)、5族元素(Vなど)、6族元素(Cr, Moなど)、7族元素(Mnなど)お

よび9族元素(Coなど)から選ばれた元素を含有する化合物を助触媒とする触媒系を利用すると、多環式炭化水素類の転化率を高め、ヒドロキシル基含有多環式炭化水素類を高い選択率および収率で得ることができる。

【0063】なお、基質としてアダマンタン成分を用いる場合、本発明では、直接的又は間接的に複数の橋頭位にヒドロキシル基を導入し、アダマンタンポリオールを生成させることもできる。複数の橋頭位にヒドロキシル基が導入されたアダマンタンポリオールは、(1)前記酸化触媒系(A)又は(B)の存在下、アダマンタンおよびその誘導体から選択されたアダマンタン成分と酸素とを接触させる方法、(2)前記酸化触媒系(A)又は(B)の存在下、アダマンタンモノオールおよびアダマンタンジオールのうち少くともいずれか一方の成分を含むアダマンタン成分と酸素とを接触させ、さらに高度にヒドロキシル化されたアダマンタンポリオールを生成させる方法により製造できる。前記(2)の方法において、アダマンタンポリオールを製造する場合、アダマンタンのアルコール体が少くとも共存する系でアダマンタン成分を反応させればよく、アダマンタンモノオール又はアダマンタンジオールの含有量は特に制限されず、アダマンタン成分全体に対して5モル%以上(例えば、10~100モル%)、好ましくは20~100モル%、さらに好ましくは30~100モル%程度である。

【0064】これらの方法では、触媒系の種類に応じて、アダマンタンポリオールの単離精製に大きな障害となるケトン体の生成を大きく抑制しつつ、アダマンタンポリオールの収率を顕著に高めることができる。例えば、助触媒の少なくとも一成分として二価の遷移金属化合物(例えば、二価のコバルト化合物)を用いてアダマンタン成分を酸化すると、温和な条件であっても、アダマンタンジオールなどのポリオールを高い選択率および収率で得ることができ、ケトン体の副生が殆どない。さらに、周期表4族元素、5族元素、6族元素、7族元素、8族元素、および9族元素から選択された元素を含有する化合物を助触媒の一成分として用いると、温和な条件であっても、アダマンタン成分から、アダマンタンジオールなどのポリオール、特にアダマンタントリオールやアダマンタンテトラオールを高い選択率および収率で得ることができる。特に、助触媒は、周期表5族元素、6族元素、7族元素、8族元素、および9族元素から選択された元素を含む複数の化合物で構成する場合が多い。中でも、少なくとも周期表5族元素(Vなど)を含む化合物を助触媒の一成分として利用すると、アダマンタン成分からアダマンタンテトラオールを直接的に高い選択率および収率で得ることができる。

【0065】(d)芳香族性環の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する芳香族性化合物

前記芳香族性化合物は、少くとも1つのメチル基又はメチレン基が芳香族性環に置換した芳香族性化合物であれ

ばよく、芳香族性環は、芳香族炭化水素環、芳香族性複素環のいずれであってもよい。なお、芳香族性化合物が、ビフェニル、ターフェニル、ピナフタレン、ビビリジンなどの芳香族素環が結合した環集合化合物である場合、少くとも1つの芳香族性環にメチル基又はメチレン基が置換していればよい。また、芳香族性縮合複素環において、メチル基又はメチレン基は複素環に結合していてもよく、炭化水素環に結合していてもよい。好ましい化合物にはベンジル位にメチル基又はメチレン基を有する化合物が含まれる。

【0066】芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、縮合環式炭化水素環（例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ベンズアントラセンなどの2～8個のベンゼン環がオルソortho縮合またはオルソアンドペリortho and peri縮合した縮合環）が挙げられる。芳香族性複素環には、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環（例えば、フラン、オキサゾール、イソオキサゾールなどの5員環、ピランなどの6員環、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、キサントン、キサントテン、クロマン、イソクロマン、クロメンなどの縮合環）、ヘテロ原子として硫黄原子を含む複素環（例えば、チオフェン、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾール、ベンゾチオフェンなど）、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（例えば、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾールなどの5員環、ビリジン、ビリダジン、ビリミジン、ピラジンなどの6員環、インドール、インドレン、イソインドール、インダゾール、インドリン、イソインドリン、キノリン、イソキノリン、キノリンキノリン、キノキサリン、キナゾリン、フタラジン、プリン、カルバゾール、アクリジン、ナフトキノリン、フェナントロジン、フェナントロリン、ナフチリジン、ベンゾキノリン、フェノキサジン、フタロシアニン、アントラシアニンなどの縮合環）などが含まれる。工業的に有用な芳香族性化合物は、芳香族炭化水素環、6員複素環や縮合複素環、好ましくは炭素数6～14の芳香族炭化水素環、特に炭素数6～10の芳香族炭化水素環（中でもベンゼン環又はナフタレン環）を有する場合が多い。

【0067】本発明の方法では、芳香族性化合物のメチル基又はメチレン基を効率よく酸化できるので、メチル基又はメチレン基の置換数は特に制限されず、芳香族性環の種類や大きさに応じて広い範囲（例えば、1～10、好ましくは1～8程度）から選択できる。

（d1）メチル基が置換した芳香族性化合物

メチル基が置換した芳香族性化合物としては、例えば、1～6個程度のメチル基が置換した芳香族炭化水素類（トルエン、o-, m-, p-キシレン、1, 2, 3-トリメチルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン（メシチレン）、

1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン（デュレン）、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサメチルベンゼン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、1, 5-ジメチルナフタレン、2, 5-ジメチルナフタレン、メチルアントラセン、ジメチルアントラセン、トリメチルアントラセン、4, 4'-ジメチルビフェニルなど）、1～6個程度のメチル基が置換した複素環化合物（例えば、2-メチルフラン、3-メチルフラン、2-メチルピラン、3-メチルピラン、4-メチルピラン、3, 4-ジメチルピラン、4-メチルクロメン、6-メチルクロマン、2-メチルビリジン、3-メチルビリジン、4-メチルビリジンなどのピコリン、2, 3-ジメチルビリジン、2, 4-ジメチルビリジン、2, 5-ジメチルビリジン、3, 5-ジメチルビリジンなどのルチジン、2, 3, 4-トリメチルビリジン、2, 3, 5-トリメチルビリジン、2, 3, 6-トリメチルビリジン、2, 4, 6-トリメチルビリジンなどのコリジン、4-メチルインドール、5-メチルインドール、7-メチルインドール、メチルキノリンなど）が例示できる。好ましい芳香族性化合物において、メチル基の置換数は、分子中1～4個（例えば、1又は2個）程度である場合が多い。特に1～4個程度のメチル基が置換したC₆₋₁₀芳香族炭化水素や5員又は6員複素環を含む複素環化合物（中でも、メチル基が置換したベンゼン誘導体）には、カルボン酸を製造する上で工業的に有用な化合物が多い。

【0068】（d2）芳香族性環の隣接部位にメチレン基を有する化合物

30 芳香族性環の隣接部位にメチレン基を有する化合物には、炭素数2以上のアルキル基又は置換アルキル基が置換した芳香族性化合物、および環状メチレン基を有する芳香族性化合物が含まれる。前記アルキル基又は置換アルキル基を有する芳香族性化合物としては、例えば、アルキル基を有する芳香族炭化水素類（エチルベンゼン、プロピルベンゼン、クメン、ブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、1, 4-ジエチルベンゼン、1-エチル-4-ベンチルベンゼンなどのC₁₀₋₁₂）。アルキル基を有する芳香族炭化水素類、ジベンジル、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、1-ベンジルナフタレンなどの置換アルキル基を有する芳香族炭化水素類など）、アルキル基を有する複素環化合物（エチルビリジン、イソプロピルビリジン、ブチルビリジンなど）などが例示できる。環状メチレン基を有する芳香族性化合物としては、5～8員環が縮合した縮合多環式芳香族炭化水素類（ジヒドロナフタレン、インデン、インダン、テトラリン、フルオレン、フェナレン、α-テトラロン、β-テトラロン、インダノンなど）などが例示できる。

【0069】芳香族性化合物（d）は芳香族性環と隣接する部位にメチル基とともにメチレン基を有していても

よい。このような化合物としては、例えば、少なくとも1つのメチル基と少なくとも1つのC₁₋₁₀アルキル基を有するアルキル置換炭化水素（例えば、1-メチル-2-エチルベンゼン、1-メチル-3-エチルベンゼン、1-メチル-4-エチルベンゼン、1-メチル-3-イソプロピルベンゼン、1-メチル-4-イソプロピルベンゼン（シメン）、1-メチル-4-プロピルベンゼン、1-メチル-4-ブチルベンゼン、1-メチル-4-tert-ブチルベンゼン、1,2-ジメチル-3-エチルベンゼン、1,2-ジメチル-4-エチルベンゼン、1,3-ジメチル-5-エチルベンゼン、1,3-ジメチル-4-エチルベンゼン、1,3-ジメチル-2-エチルベンゼン、1,4-ジメチル-2-エチルベンゼン、1-メチル-2-エチルナフタリンなどのメチル基とC₁₋₁₀アルキル基を有するアルキル置換炭化水素）、アルキル置換複素環化合物（例えば、2-エチル-4-メチルピリジン、3-エチル-4-メチルピリジン、4-エチル-2-メチルピリジンなど）、少なくとも1つのメチル基と環状メチレン基を有する炭化水素（3-メチルインデンなど）などが例示できる。

【0070】芳香族性化合物は、メチル基又はメチレン基とともに他の置換基を有していてもよい。このような芳香族性化合物としては、カルボキシル基置換炭化水素（例えば、4-メチル安息香酸、1,2-ジメチルベンゼン-4-カルボン酸など）、ハロゲン含有炭化水素（例えば、4-クロロ-1-メチルベンゼン、3,4,5,6-テトラクロロ-1,2-ジメチルベンゼン、3,4,5,6-テトラブromo-1,2-ジメチルベンゼンなど）、ヒドロキシル基含有炭化水素（例えば、o-, m-, p-クレゾールなどのクレゾール類、2,3-キシレノール、チモールなど）、ヒドロキシル基が保護された芳香族炭化水素【例えば、アルコキシ基含有炭化水素（2-メトキシ-1-メチルベンゼン、3-メトキシ-1-メチルベンゼン、4-メトキシ-1-メチルベンゼン、4-エトキシ-1-メチルベンゼン、4-イソプロポキシ-1-メチルベンゼンなど）、アシルオキシ基置換炭化水素（2-アセチルオキシ-1-メチルベンゼン、3-アセチルオキシ-1-メチルベンゼン、4-アセチルオキシ-1-メチルベンゼン、4-プロピオニルオキシ-1-メチルベンゼン、4-ブチリルオキシ-1-メチルベンゼンなど）など】、置換基を有しているもよいアミノ基含有炭化水素（4-アミノ-1-メチルベンゼン、4-ジメチルアミノ-1-メチルベンゼンなど）などの芳香族炭化水素類、ハロゲン含有ピリジン誘導体（例えば、2-クロロ-4-メチルピリジンなど）などの複素環化合物類が例示できる。

【0071】前記酸化触媒系（A）又は（B）の存在下、このような芳香族性化合物を酸素との接触により酸化すると、メチル基又は芳香族性環に隣接するメチレン基を極めて高い効率で酸化でき、メチル基含有芳香族性

化合物からはアルデヒド類、特にカルボキシル基含有芳香族性化合物を高い選択率および収率で得ることができ、メチレン基を有する芳香族性化合物からはケトン類を高い選択率および収率で得ることができる。特に、温和な条件下で反応しても、短時間内に反応が円滑に進行し、カルボキシル基を有する芳香族性化合物又はケトン類が高い選択率および収率で得られる。さらに、複数のメチル基を有する芳香族性化合物を酸化する場合、2以上のカルボキシル基を有するポリカルボン酸を得ることも容易である。そのため、本発明の方法は、少なくとも1つのメチル基又はメチレン基を有する芳香族性化合物と酸素とを接触させ、カルボキシル基を有する芳香族性化合物又はケトン類を生成させるのに有用である。本発明の好ましい方法には、メチル基が置換したベンゼン誘導体（例えば、トルエン、キシレンなど）を酸素と接触させ、工業的に有用な化合物であるカルボキシル基を有するベンゼン誘導体（例えば、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸など）を生成させる方法、C₁₋₁₀アルキル基が置換した芳香族炭化水素類（例えば、エチルベンゼンなど）を酸素と接触させ、工業的に有用な化合物であるカルボニル基を有するベンゼン誘導体（例えば、アセトフェノンなど）を生成させる方法が含まれる。

【0072】本発明の方法は、芳香族性化合物を、温和な条件下、高い転化率および選択率で酸化し、モノカルボン酸、ポリカルボン酸などのカルボキシル基含有化合物やケトン類を得る上で有用である。特に、安息香酸などの芳香族モノカルボン酸や、ポリエステル、ポリアミドなどの原料となる芳香族ポリカルボン酸（特に芳香族ジカルボン酸）を製造する上で極めて有用である。

【0073】なお、二価の遷移金属化合物（例えば、二価のコバルト化合物やマンガン化合物など）を助触媒の成分として用いると、低温（例えば、10~60℃）、特に室温（15~30℃）程度の温和な条件下であっても、ポリカルボン酸やケトン類の選択率および収率を向上できる。特に周期表7族元素（Mnなど）を含む化合物と周期表9族元素（Coなど）を含む化合物とを組み合わせると有利である。さらに、周期表11族元素（Cuなど）を含む化合物との組み合わせにより、選択率を向上できるとともに、触媒系を安定化できる。

【0074】（e）共役化合物
共役化合物には、共役ジエン類、α,β-不飽和ニトリル又はα,β-不飽和カルボン酸又はその誘導体などが含まれる。なお、「共役化合物」とは、二重結合と単結合とが交互に位置する化合物（例えば、ブタジエンなど）に限らず、不飽和結合（二重結合および三重結合）が単結合を介して又は介することなく交互に位置する化合物（例えば、共役ポリエンなど）も含む意味に用いる。そのため、不飽和ジオールが「共役ジエン類」に対応する酸化物である限り、単一の二重結合のみならず、

複数の二重結合や三重結合を有する不飽和ジオールも「アルケンジオール」と総称する。また、「アクリル酸、メタクリル酸又はそれらの誘導体」を「(メタ)アクリル酸又はその誘導体」と総称する場合がある。

【0075】共役ジエン類には、例えば、ブタジエン(1, 3-ブタジエン)、イソプレン(2-メチル-1, 3-ブタジエン)などの共役二重結合を有する化合物、二重結合と三重結合とを有する化合物(ビニルアセチレン、ジビニルアセチレンなど)およびこれらの誘導体などが含まれる。共役ジエン類の誘導体には、例えば、2-クロロブタジエン、2, 3-ジクロロブタジエンなどのハロゲン原子(ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素原子)を有する化合物、2-エチルブタジエン、2, 3-ジメチルブタジエンなどのアルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチルなどの炭素数1~4程度の低級アルキル基)を有する化合物、ブタジエン-1-カルボン酸などのカルボキシル基を有する化合物などが例示できる。好ましい共役ジエン類は、ブタジエンおよびイソプレンである。

【0076】前記酸化触媒系(A)又は(B)を用いた酸素酸化により、共役ジエン類からアルケンジオールが生成する。生成するアルケンジオールは、共役ジエン類に対応するジオールである限り、ヒドロキシル基の置換位置は特に制限されない。例えば、ブタジエンの酸化により生成するブテンジオールは、2-ブテン-1, 4-ジオール、1-ブテン-3, 4-ジオールなどであってもよく、ブテンジオールはシス体又はトランス体のいずれであってもよい。

【0077】 α 、 β -不飽和ニトリルには、例えば、(メタ)アクリロニトリルなどが含まれる。 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体として、例えば、(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピルなどのヒドロキシルアルキル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸グリシジル；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド誘導体などが挙げられる。

【0078】これらの α 、 β -不飽和ニトリル、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体を、前記酸化触媒系(A)又は(B)の存在下、酸素と接触させると、 α 、 β -不飽和結合部位が選択的に酸化され、高い転化率及

び選択率で、ジオール類、アルデヒド又はその誘導体が生成する。また、反応溶媒として、プロトン性溶媒(酢酸、プロピオン酸などの有機酸、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノールなどのアルコール類など)を用いると、アセタール又はアシルオキシ化合物などのジオール誘導体が生成する場合がある。例えば、反応溶媒として、アルコール(メタノールなど)を用い、アクリロニトリルを酸化させると、1, 1-ジアルコキシプロピオニトリル(1, 1-ジメトキシプロピオニトリルなど)が生成する場合がある。また、アルコール(メタノールなど)溶媒中、アクリル酸メチルを酸化させると、1, 1-ジアルコキシプロピオン酸メチル(1, 1-ジメトキシプロピオン酸メチルなど)が生成する場合がある。

【0079】(f) その他の基質

その他の基質としては、例えば、メチレン基を有する複素環化合物(f1)、メチン炭素原子(メチリジン基)を有する鎖状炭化水素類(f2)、不飽和結合の隣接部位にメチレン基を有する化合物(f3)、カルボニル基の隣接部位にメチレン基を有する化合物(f4)などが例示できる。

【0080】(f1) メチレン基を有する複素環化合物
メチレン基を有する複素環化合物には、窒素原子、酸素原子、硫黄原子から選ばれたヘテロ原子を有する5又は6員環化合物、又はヘテロ原子を有する5又は6員環が芳香族性環に縮合した縮合複素環化合物、例えば、ジヒドロフラン、テトラヒドロフラン、ピラン、ジヒドロピラン、テトラヒドロピラン、ピペリジン、ピペラジン、ピロリジン、キサンテンなどが含まれる。これらの基質を前記酸化触媒系(A)又は(B)により酸化すると、メチレン基にオキシ基やヒドロキシル基を効率よく導入できる。

【0081】(f2) メチン炭素原子(メチリジン基)を有する鎖状炭化水素類

メチン炭素原子を有する鎖状炭化水素類には、第3級炭素原子を有する鎖状炭化水素類、例えば、イソブタン、イソペンタン、イソヘキサン、3-メチルペンタン、2, 3-ジメチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、2, 3-ジメチルペンタン、2, 4-ジメチルペンタン、2, 3, 4-トリメチルペンタン、3-エチルペンタン、2, 3-ジメチルヘキサン、2, 4-ジメチルヘキサン、3, 4-ジメチルヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン、2-プロピルヘキサン、2-メチルヘブタン、4-メチルヘブタン、2-エチルヘブタン、3-エチルヘブタン、2, 6-ジメチルヘブタン、2-メチルオクタン、3-メチルオクタン、2, 7-ジメチルオクタン、2-メチルノナンなどの炭素数4~10程度の脂肪族炭化水素類などが例示できる。これらの基質を前記酸化触媒系(A)又は(B)の存在下、酸素酸化すると、メチン炭素原子に水酸基が置換した化合物

が効率よく生成する。

(f3) 不飽和結合の隣接部位にメチレン基を有する化合物

化合物(f3)には、二重結合及び／又は三重結合を有する炭素数3～12程度の鎖状不飽和炭化水素類、例えば、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、ブタジエン、1-ペンテン、2-ペンテン、イソブレン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、1,5-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-2-ブテン、3-ヘキセン、1-ヘプテン、2-ヘプテン、1,6-ヘプタジエン、1-オクテン、2-オクテン、3-オクテン、1,7-オクタジエン、2,6-オクタジエン、2-メチル-2-ブテン、1-ノネン、2-ノネン、デカエン、デカジエン、ドデカエン、ドデカジエン、ドデカトリエン、ウンデカエン、ウンデカジエン、ウンデカトリエンなどが含まれる。前記酸化触媒系(A)又は(B)を用い、これらの基質を酸化すると、対応する酸化物(ケトン類、アルコール類、アルデヒド類、カルボン酸類など)が高い収率で得られる。

【0082】(f4) カルボニル基の隣接部位にメチレン基を有する化合物

カルボニル基の隣接部位に(活性)メチレン基を有する化合物には、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸又はその誘導体などが含まれる。アルデヒド類には、脂肪族アルデヒド類(アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ペンチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、オクチルアルデヒド、ノニルアルデヒド、デシルアルデヒドなどのC₂₋₁₁アルキルモノアルデヒド、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、アジピンアルデヒド、セバシンアルデヒドなどの脂肪族ポリアルデヒドなど)、芳香族アルデヒド類(ベンズアルデヒド、アニスアルデヒドなど)、脂環族アルデヒド(ホルミルシクロヘキサン、シクロネラルなど)、複素環アルデヒド(ニコチンアルデヒド、フルフラールなど)などが含まれる。

【0083】ケトン類としては、脂肪族ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-tert-ブチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、4-オクタノン、2-ノナノン、2-デカノンなど)、芳香族ケトン類(アセトフェノン、プロピオフェノンなど)などが例示できる。カルボン酸又はその誘導体には、例えば、脂肪族ジカルボン酸又はその誘導体(マロン酸又はそのエステル、コハク酸又はそのエステル、グルタル酸又はそのエステルなど)などが例示できる。

【0084】前記酸化触媒系(A)又は(B)の存在

下、これらのカルボニル化合物を酸素酸化すると、対応する酸化物(ケトン類、アルコール類、アルデヒド類、カルボン酸類など)が効率よく生成する。

【0085】[酸化反応] 基質の酸化に利用される酸素は、活性酸素であってもよいが、分子状酸素を利用するのが経済的に有利である。分子状酸素は特に制限されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素を使用してもよい。操作性及び安全性のみならず経済性などの点から、空気を使用するのが好ましい。酸素の使用量は、基質の種類に応じて選択でき、通常、基質1モルに対して、0.5モル以上(例えば、1モル以上)、好ましくは1～100モル、さらに好ましくは2～50モル程度である。基質に対して過剰モルの酸素を使用する場合が多く、特に空気や酸素などの分子状酸素を含有する雰囲気下で反応させるのが有利である。

【0086】本発明の酸化方法は、通常、反応に不活性な有機溶媒中で行なわれる。有機溶媒としては、プロトン性溶媒及び非プロトン性溶媒のいずれをも用いることができる。プロトン性溶媒としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などの有機カルボン酸、tert-ブタノール、tert-アミルアルコールなどのアルコール類などが挙げられる。非プロトン性溶媒は、非極性溶媒から極性溶媒まで用いることができ、例えば、非プロトン性非極性溶媒(ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素など)、非プロトン性極性溶媒(ニトロベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ化合物、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミドなどのアミド類など)が挙げられる。これらの溶媒は、1種又は2種以上を混合して使用できる。なお、過剰量の基質を用いることにより、基質を反応溶媒として利用してもよい。溶媒としては、酢酸などの有機カルボン酸、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類を用いる場合が多い。

【0087】反応をプロトン酸の存在下で行なうと、酸化反応を円滑に行なうことができ、高い選択率および収率で目的化合物を得ることができる。このプロトン酸は、前記のように溶媒として用いてもよい。プロトン酸としては、有機酸(ギ酸、酢酸、プロピオン酸などの有機カルボン酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸などのオキシカルボン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸などのアルキルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などのアリールスルホン酸など)、無

機酸（例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸など）が含まれる。

【0088】前記非プロトン性溶媒の存在下（特に前記酸化触媒系（B）の共存下）、シクロアルカンなどの非芳香族性環式化合物を酸化すると、ジカルボン酸の生成を抑えることができ、ケトン類やアルコール類を高い選択率で生成させることができる。

【0089】本発明の方法は、比較的温和な条件であっても酸化反応が円滑に進行するという特色がある。反応温度は、基質や触媒系の種類などに応じて適当に選択でき、例えば、0～300℃、好ましくは30～250℃、さらに好ましくは50～200℃程度であり、通常、70～150℃程度で反応する場合が多い。なお、前記のように、酸化触媒系の種類によっては、室温などの比較的低温でも酸化反応を円滑に進行させることができる。反応は、常圧または加圧下で行なうことができ、加圧下で反応させる場合には、通常、1～100atm（例えば、1.5～80atm）、好ましくは2～70atm、さらに好ましくは5～50atm程度である場合が多い。反応時間は、反応温度及び圧力に応じて、例えば、30分～48時間、好ましくは1～36時間、さらに好ましくは2～24時間程度の範囲から適当に選択できる。反応は、分子状酸素の存在下又は分子状酸素の流通下、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行なうことができる。反応終了後、反応生成物は、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組合せた分離手段により、容易に分離精製できる。

【0090】

【発明の効果】本発明では、イミド化合物と、特定の複数の元素又は化合物で構成された助触媒とを組合わせて酸化触媒系を構成しているのので、排ガス処理を特に必要とせず、酸素酸化又は空気酸化において触媒活性を向上させ、基質を有効に酸化できる。また、イミド化合物の失活を抑制しつつ高い活性を持続できる。そのため、基質を空気酸化又は酸素酸化して、基質に対応するケトン類、アルコール類、アルデヒド類やカルボン酸類を高い転化率および選択率で得ることができる。

【0091】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

実施例1

シクロヘキサン10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 1ミリモル、三元系助触媒〔マンガンアセチルアセトナートMn（AA）、0.01ミリモル、鉄アセチルアセトナートFe（AA）、0.1ミリモル、コバルトアセチルアセトナートCo（AA）、0.01ミリモル〕、酢酸25mlの混合物を、酸素雰囲気下、100

℃で6時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、シクロヘキサンの転化率89%でアジピン酸（収率70%）が得られた。

【0092】実施例2

実施例1の三元系助触媒に代えて、マンガンアセチルアセトナートMn（AA）、0.01ミリモル、鉄アセチルアセトナートFe（AA）、0.04ミリモル、コバルトアセチルアセトナートCo（AA）、0.01ミリモルの三元系助触媒を用いる以外、実施例1と同様にして反応させたところ、シクロヘキサンの転化率77%でアジピン酸（収率56%）およびシクロヘキサノン（収率6%）が得られた。

【0093】実施例3

実施例1の三元系助触媒に代えて、マンガンアセチルアセトナートMn（AA）、0.002ミリモル、鉄アセチルアセトナートFe（AA）、0.02ミリモル、コバルトアセチルアセトナートCo（AA）、0.002ミリモルの三元系助触媒を用いる以外、実施例1と同様にして反応させたところ、シクロヘキサンの転化率50%でアジピン酸（収率34%）およびシクロヘキサノン（収率7%）が得られた。

【0094】実施例4

実施例1の三元系助触媒に代えて、マンガンアセチルアセトナートMn（AA）、0.01ミリモル、塩化ルテニウムRuCl₃、0.1ミリモル、コバルトアセチルアセトナートCo（AA）、0.01ミリモルの三元系助触媒を用いる以外、実施例1と同様にして反応させたところ、シクロヘキサンの転化率90%でアジピン酸（収率76%）およびシクロヘキサノン（収率2%）が得られた。

【0095】実施例5

実施例1の三元系助触媒に代えて、マンガンアセチルアセトナートMn（AA）、0.01ミリモル、塩化銅CuCl₂、0.1ミリモル、コバルトアセチルアセトナートCo（AA）、0.01ミリモルの三元系助触媒を用いる以外、実施例1と同様にして反応させたところ、シクロヘキサンの転化率62%でアジピン酸（収率52%）およびシクロヘキサノン（収率4%）が得られた。

【0096】実施例6

アダマンタン10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 1ミリモル、二元系助触媒〔コバルトアセチルアセトナートCo（AA）、0.1ミリ、鉄アセチルアセトナートFe（AA）、0.4ミリモル〕、酢酸25mlの混合物を、酸素雰囲気下、75℃で6時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、アダマンタンの転化率99%で1-アダマンタノール（収率39%）、1,3-アダマンタンジオール（収率49%）、アダマンタノン（収率6%）が得られた。

【0097】実施例7

実施例6の二元系助触媒に代えて、二元系助触媒〔コバルトアセチルアセトナートCo(AA)、0.1ミリ、酢酸銅Cu(OAc)、0.4ミリモル〕を用いる以外、実施例6と同様にして反応させたところ、アダマンタンの転化率93%で1-アダマンタノール(収率67%)、1,3-アダマンタンジオール(収率18%)、アダマンタノン(収率6%)が得られた。

【0098】実施例8

実施例6の二元系助触媒に代えて、二元系助触媒〔バナジウムアセチルアセトナートV(AA)、0.03ミリ、臭化銅CuBr 0.02ミリモル〕を用いる以外、実施例6と同様にして反応させたところ、アダマンタンの転化率82%で1-アダマンタノール(収率74%)、アダマンタノン(収率6%)が得られ、アルコールおよびケトンの総量の選択率は98%であった。

【0099】実施例9

実施例6の二元系助触媒に代えて、二元系助触媒〔バナジウムアセチルアセトナートV(AA)、0.03ミリ、銅アセチルアセトナートCu(AA)、0.02ミリモル〕を用いる以外、実施例6と同様にして反応させたところ、アダマンタンの転化率93%で1-アダマンタノール(収率84%)、アダマンタノン(収率7%)が得られ、アルコールおよびケトンの総量の選択率は98%であった。

【0100】実施例10

アダマンタン10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド1ミリモル、二元系助触媒〔バナジウムアセチルアセトナートV(AA)、0.03ミリ、マンガンアセチルアセトナートMn(AA)、0.02ミリモル〕、酢酸25mlの混合物を、酸素雰囲気下、75℃で6時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、アダマンタンの転化率100%で1-アダマンタノール(収率37%)、1,3-アダマンタンジオール(収率35%)、1,3,5-アダマンタントリオール(収率5%)、1,3,5,7-アダマンタンテトラオール(収率4%)が得られた。

【0101】実施例11

アダマンタン10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド1ミリモル、二元系助触媒〔バナジウムアセチルアセトナートV(AA)、0.03ミリ、モリブデン酸H₂MoO₄ 0.02ミリモル〕、酢酸25mlの混合物を、酸素雰囲気下、75℃で6時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、アダマンタンの転化率97%で1-アダマンタノール(収率18%)、1,3-アダマンタンジオール(収率36%)、1,3,5-アダマンタントリオール(収率7%)、1,3,5,7-アダマンタンテトラオール(収率7%)が得られた。

【0102】実施例12

アダマンタン10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド

1ミリモル、二元系助触媒〔バナジウムアセチルアセトナートV(AA)、0.03ミリ、モリブデン酸H₂MoO₄ 0.02ミリモル〕、酢酸25mlの混合物を、酸素雰囲気下、75℃で3時間攪拌した。反応液中の生成物を液体クロマトグラフィー分析により調べたところ、アダマンタンの転化率89%で1-アダマンタノール(収率53%)、1,3-アダマンタンジオール(収率23%)、1,3,5-アダマンタントリオール(収率1%)、1,3,5,7-アダマンタンテトラオール(収率9%)が得られ、N-ヒドロキシフタルイミドの59%が残存していた。

実施例13

実施例6の二元系助触媒に代えて、二元系助触媒〔バナジウムアセチルアセトナートV(AA)、0.03ミリ、ニッケルアセチルアセトナートNi(AA)、0.02ミリモル〕を用いる以外、実施例6と同様にして反応させたところ、アダマンタンの転化率100%で1-アダマンタノール(収率74%)、アダマンタノン(収率6%)が得られ、アルコールおよびケトンの総量の選択率は80%であった。

【0103】実施例14

フルオレン10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド1ミリモル、二元系助触媒〔バナジウムアセチルアセトナートV(AA)、0.03ミリ、銅アセチルアセトナートCu(AA)、0.02ミリモル〕、酢酸25mlの混合物を、酸素雰囲気下、90℃で8時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、フルオレンの転化率36%でフルオレノール(収率5%)、フルオレノン(収率30%)が得られアルコールおよびケトンの総量の選択率は97%であった。

【0104】実施例15

デュレン10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド1ミリモル、二元系助触媒〔酢酸銅Cu(OAc)、0.04ミリモル、コバルトアセチルアセトナートCo(AA)、0.005ミリモル〕、アセトニトリル25mlの混合物を、酸素雰囲気下、70℃で3時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、デュレンの転化率69%で2,4,5-トリメチルベンズアルデヒド(収率28%)、2,4,5-トリメチル安息香酸(収率32%)が得られた。

【0105】実施例16

実施例15の二元系助触媒に代えて、二元系助触媒〔酢酸銅Cu(OAc)、0.04ミリモル、マンガンアセチルアセトナートMn(AA)、0.005ミリモル〕を用いる以外、実施例15と同様にして反応させたところ、デュレンの転化率92%で2,4,5-トリメチルベンズアルデヒド(収率18%)、2,4,5-トリメチル安息香酸(収率66%)が得られた。

【0106】実施例17

実施例15の二元系助触媒に代えて、二元系助触媒[コバルトアセチルアセトナートCo(AA)、0.04ミリモル、マンガンアセチルアセトナートMn(AA)、0.005ミリモル]を用いるとともに、アセトニトリルに代えて酢酸25mlを用いる以外、実施例15と同様にして反応させたところ、デュレンの転化率93%で2,4,5-トリメチルベンズアルデヒド(収率20%)、2,4,5-トリメチル安息香酸(収率58%)が得られた。

【0107】実施例18

メシチレン10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド1ミリモル、二元系助触媒[コバルトアセチルアセトナートCo(AA)、0.04ミリモル、マンガンアセチルアセトナートMn(AA)、0.005ミリモル]、酢酸25mlの混合物を、酸素雰囲気下、70℃で3時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、メシチレンの転化率60%で3,5-ジメチルベンズアルデヒド(収率17%)、3,5-ジメチル安息香酸(収率17%)が得られた。

【0108】実施例19

反応温度を100℃とする以外、実施例18と同様にして反応させたところ、メシチレンの転化率91%で3,5-ジメチルベンズアルデヒド(収率14%)、3,5-ジメチル安息香酸(収率71%)が得られた。

【0109】実施例20

N-ヒドロキシフタルイミド1ミリモルに代えて、N-ヒドロキシフタルイミド0.5ミリモルを用いるとともに、実施例18の二元系助触媒に代えて、二元系助触媒[コバルトアセチルアセトナートCo(AA)、0.04ミリモル、マンガンアセチルアセトナートMn(AA)、0.01ミリモル]を用いる以外、実施例18と同様にして反応させたところ、メシチレンの転化率71%で3,5-ジメチルベンズアルデヒド(収率22%)、3,5-ジメチル安息香酸(収率37%)が得られた。

【0110】実施例21

メシチレン10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド1ミリモル、二元系助触媒[銅アセチルアセトナートCu(AA)、0.04ミリモル、コバルトアセチルアセトナートCo(AA)、0.005ミリモル]、アセトニトリル25mlの混合物を、酸素雰囲気下、70℃で3時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、メシチレンの転化率73%で3,5-ジメチルベンズアルデヒド(収率19%)、3,5-ジメチル安息香酸(収率52%)が得られた。

【0111】実施例22

実施例21の二元系助触媒に代えて、二元系助触媒[酢

酸銅Cu(OAc)、0.04ミリモル、マンガンアセチルアセトナートMn(AA)、0.005ミリモル]を用いる以外、実施例21と同様にして反応させたところ、メシチレンの転化率67%で3,5-ジメチルベンズアルデヒド(収率23%)、3,5-ジメチル安息香酸(収率34%)が得られた。

【0112】実施例23

実施例21の二元系助触媒に代えて、三元系助触媒[酢酸銅Cu(OAc)、0.04ミリモル、コバルトアセチルアセトナートCo(AA)、0.005ミリモル、マンガンアセチルアセトナートMn(AA)、0.01ミリモル]を用いる以外、実施例21と同様にして反応させたところ、メシチレンの転化率81%で3,5-ジメチルベンズアルデヒド(収率16%)、3,5-ジメチル安息香酸(収率62%)が得られた。

【0113】実施例24

実施例21の二元系助触媒に代えて、三元系助触媒[酢酸銅Cu(OAc)、0.04ミリモル、コバルトアセチルアセトナートCo(AA)、0.005ミリモル、マンガンアセチルアセトナートMn(AA)、0.005ミリモル]を用いる以外、実施例21と同様にして反応させたところ、メシチレンの転化率67%で3,5-ジメチルベンズアルデヒド(収率22%)、3,5-ジメチル安息香酸(収率37%)が得られた。

【0114】実施例25

メシチレン10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド1ミリモル、二元系助触媒[コバルトアセチルアセトナートCo(AA)、0.04ミリモル、マンガンアセチルアセトナートMn(AA)、0.005ミリモル]、酢酸25mlの混合物を、酸素雰囲気下、70℃で3時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、メシチレンの転化率91%で3,5-ジメチルベンズアルデヒド(収率14%)、3,5-ジメチル安息香酸(収率71%)が得られた。

【0115】実施例26

反応時間を6時間とする以外、実施例25と同様にして反応させたところ、メシチレンの転化率91%で3,5-ジメチルベンズアルデヒド(収率13%)、3,5-ジメチル安息香酸(収率68%)が得られた。

【0116】実施例27

シクロヘキサン10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド1ミリモル、酢酸コバルトCo(OAc)、0.01ミリモル、コバルトアセチルアセトナートCo(AA)、0.05ミリモル、ベンゾニトリル20mlの混合物を、酸素雰囲気下、75℃で16時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、シクロヘキサンの転化率12%で、シクロヘキサノン(収率10%)、シクロヘキサノール(収率1%)が得られた。アジピン酸は検出されず、消

費されたシクロヘキサンに対するK/Aオイルの選択率は93%であった。

【0117】実施例28

ベンゾニトリルの使用量を10mlとする以外、実施例27と同様に反応させたところ、シクロヘキサンの転化率24%で、シクロヘキサノン(収率19%)、シクロヘキサノール(収率0.8%)、アジピン酸(収率2%)が得られた。消費されたシクロヘキサンに対するK/Aオイルの選択率は83%、アジピン酸の選択率は8%であった。

【0118】実施例29

ベンゾニトリルの使用量を10mlとし、コバルトアセチルアセトナートCo(AA)、の使用量を0.1ミリモルとする以外、実施例27と同様に反応させたところ、シクロヘキサンの転化率33%で、シクロヘキサノン(収率22%)、シクロヘキサノール(収率0.8%)、アジピン酸(収率3%)が得られた。消費されたシクロヘキサンに対するK/Aオイルの選択率は70%、アジピン酸の選択率は9%であった。

【0119】実施例30

ベンゾニトリルの使用量を10mlとし、酢酸コバルトCo(OAc)、の使用量を0.05ミリモルとし、コバルトアセチルアセトナートCo(AA)、の使用量を0.1ミリモルとする以外、実施例27と同様に反応させたところ、シクロヘキサンの転化率32%で、シクロヘキサノン(収率23%)、シクロヘキサノール(収率0.7%)、アジピン酸(収率2.9%)が得られた。消費されたシクロヘキサンに対するK/Aオイルの選択率は74%、アジピン酸の選択率は9%であった。

【0120】実施例31

反応温度を65℃とし、ベンゾニトリルの使用量を10mlとする以外、実施例27と同様に反応させたところ、K/Aオイルが総収率13%で得られた。消費されたシクロヘキサンに対するK/Aオイルの選択率は85%であった。

【0121】実施例32

反応温度を85℃とし、ベンゾニトリルの使用量を10mlとする以外、実施例27と同様に反応させたところ、K/Aオイルが総収率20%で得られた。消費されたシクロヘキサンに対するK/Aオイルの選択率は54%であった。

【0122】実施例33

コバルトアセチルアセトナートCo(AA)、の使用量を0.1ミリモルとする以外、実施例27と同様に反応させたところ、K/Aオイルが総収率12%で得られた。消費されたシクロヘキサンに対するK/Aオイルの選択率は90%であった。

【0123】実施例34

ベンゾニトリルの使用量を5mlとし、コバルトアセチルアセトナートCo(AA)、の使用量を0.1ミリモ

ルとする以外、実施例27と同様に反応させたところ、K/Aオイルが総収率23%で得られた。消費されたシクロヘキサンに対するK/Aオイルの選択率は58%であった。

【0124】実施例35

シクロヘキサン 10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.5ミリモル、酢酸コバルトCo(OAc)、0.01ミリモル、コバルトアセチルアセトナートCo(AA)、0.1ミリモル、ベンゾニトリル10mlの混合物を、酸素雰囲気下、75℃で16時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、シクロヘキサンの転化率24%で、シクロヘキサノン(収率16%)、シクロヘキサノール(収率0.7%)、アジピン酸(収率3.2%)が得られた。消費されたシクロヘキサンに対するK/Aオイルの選択率は70%であった。

【0125】実施例36

ベンゾニトリルの使用量を5mlとする以外、実施例35と同様に反応させたところ、シクロヘキサンの転化率25%で、シクロヘキサノン(収率20%)、シクロヘキサノール(収率0.8%)、アジピン酸(収率3%)が得られた。消費されたシクロヘキサンに対するK/Aオイルの選択率は84%であった。

【0126】実施例37

ベンゾニトリルの使用量を5mlとし、コバルトアセチルアセトナートCo(AA)、の使用量を0.05ミリモルとする以外、実施例35と同様に反応させたところ、シクロヘキサンの転化率25%で、シクロヘキサノン(収率19%)、シクロヘキサノール(収率0.9%)、アジピン酸(収率2.8%)が得られた。消費されたシクロヘキサンに対するK/Aオイルの選択率は80%であった。

【0127】実施例38

シクロヘキサン 20ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 1ミリモル、酢酸コバルトCo(OAc)、0.02ミリモル、コバルトアセチルアセトナートCo(AA)、0.1ミリモル、ベンゾニトリル10mlの混合物を、酸素雰囲気下、75℃で16時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、シクロヘキサンの転化率25%で、シクロヘキサノン(収率19%)、シクロヘキサノール(収率0.9%)、アジピン酸(収率2.5%)が得られた。消費されたシクロヘキサンに対するK/Aオイルの選択率は80%であった。

【0128】実施例39

シクロヘキサンの使用量を33ミリモルとする以外、実施例38と同様に反応させたところ、シクロヘキサンの転化率24%で、シクロヘキサノン(収率17%)、シクロヘキサノール(収率1%)、アジピン酸(収率3.2%)が得られた。消費されたシクロヘキサンに対する

K/Aオイルの選択率は75%であった。

【0129】実施例40

シクロヘキサンの使用量を50ミリモルとする以外、実施例38と同様に反応させたところ、シクロヘキサンの転化率21%で、シクロヘキサノン（収率14%）、シクロヘキサノール（収率1%）、アジピン酸（収率2.7%）が得られた。消費されたシクロヘキサンに対するK/Aオイルの選択率は71%であった。

【0130】実施例41

シクロヘキサン 10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 1ミリモル、酢酸コバルトCo(OAc)、0.01ミリモル、コバルトアセチルアセトナートCo(AA)、0.1ミリモル、アセトニトリル10mlの混合物を、酸素雰囲気下、75℃で16時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、シクロヘキサンの転化率34%で、シクロヘキサノン（収率24%）、シクロヘキサノール（収率0.6%）、アジピン酸（収率3.9%）が得られた。消費されたシクロヘキサンに対するK/Aオイルの選択率は72%、アジピン酸の選択率は11%であった。

【0131】実施例42

シクロヘキサン 10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 1ミリモル、酢酸コバルトCo(OAc)、0.01ミリモル、クロムアセチルアセトナートCr(AA)、0.1ミリモル、ベンゾニトリル10mlの混合物を、酸素雰囲気下、75℃で16時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、シクロヘキサンの転化率33%で、シクロヘキサノン（収率10%）、シクロヘキサノール（収率0.8%）、アジピン酸（痕跡量）が得られた。

【0132】実施例43

シクロヘキサン 10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 1ミリモル、酢酸ロジウム[Rh(OAc)₃]、0.01ミリモル、コバルトアセチルアセトナートCo(AA)、0.1ミリモル、ベンゾニトリル10mlの混合物を、酸素雰囲気下、75℃で16時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー*

*分析により調べたところ、シクロヘキサンの転化率16%で、シクロヘキサノン（収率11%）、シクロヘキサノール（収率0.9%）、アジピン酸（痕跡量）が得られた。

【0133】実施例44

シクロヘキサン 10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 1ミリモル、バナジリアセチルアセトナートV(OAA)、0.01ミリモル、コバルトアセチルアセトナートCo(AA)、0.1ミリモル、ベンゾニトリル10mlの混合物を、酸素雰囲気下、75℃で16時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、シクロヘキサンの転化率35%で、シクロヘキサノン（収率21%）、シクロヘキサノール（収率0.6%）アジピン酸（収率4.5%）が得られた。消費されたシクロヘキサンに対するK/Aオイルの選択率は62%、アジピン酸の選択率は13%であった。

【0134】比較例1

シクロヘキサン 10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 1ミリモル、酢酸コバルトCo(OAc)、0.05ミリモル、ベンゾニトリル20mlの混合物を、酸素雰囲気下、75℃で16時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、シクロヘキサンの転化率6.3%で、シクロヘキサノン（収率5.2%）、シクロヘキサノール（収率0.6%）が得られた。アジピン酸は検出されなかった。

【0135】比較例2

シクロヘキサン 10ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 1ミリモル、コバルトアセチルアセトナートCo(AA)、0.05ミリモル、ベンゾニトリル20mlの混合物を、酸素雰囲気下、75℃で16時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、シクロヘキサンの転化率5%以下で、シクロヘキサノン（収率2.4%）、シクロヘキサノール（収率1%）が得られた。アジピン酸は検出されなかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

F I

B 0 1 J 27/053
27/06
27/25
31/22
C 0 7 B 33/00
41/00
C 0 7 C 27/00

3 4 0

B 0 1 J 27/053 Z
27/06 Z
27/25 Z
31/22 Z
C 0 7 B 33/00
41/00
C 0 7 C 27/00 3 4 0

(22)

特開平10-286467

35/08
35/37
35/38
47/453
47/542
49/385
51/265
51/31
55/14
63/04
// C 0 7 B 61/00 3 0 0

35/08
35/37
35/38
47/453
47/542
49/385 A
51/265
51/31
55/14
63/04
C 0 7 B 61/00 3 0 0